

ELCIO SCHUHMACHER

**PMMA OU PEO EM MISTURA THF/H₂O:
DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES, MECANISMOS
DE SEPARAÇÃO E APLICAÇÃO.**

**CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FLORIANOPOLIS, FEVEREIRO DE 2001**

ELCIO SCHUHMACHER

**PMMA OU PEO EM MISTURA THF/H₂O:
DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES, MECANISMOS DE
SEPARAÇÃO E APLICAÇÃO.**

**TESE SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS.**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

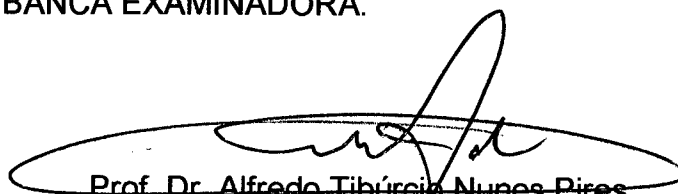
ORIENTADOR : PROF. Dr. Alfredo T. Nunes Pires

**CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FLORIANOPOLIS, FEVEREIRO DE 2001**


PMMA OU PEO EM MISTURA THF/H₂O: DETERMINAÇÃO
DOS DIAGRAMAS DE FASE, MECANISMOS DE
SEPARAÇÃO E APLICAÇÃO.

ELCIO SCHUHMACHER

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.




Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador



Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Programa de Pós-graduação
em Química

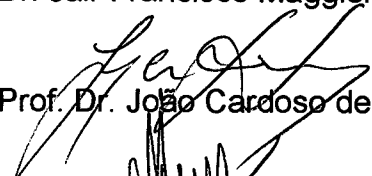
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Adley Forti Rubira



Dr. Jair Francisco Maggioni



Prof. Dr. João Cardoso de Lima



Prof. Dr. João Borges Laurindo



Prof. Dr. César Zucco

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, pela orientação desse trabalho, críticas e valiosas sugestões e pela amizade e confiança depositada.

Ao colega Marcos Villeti, pelas acaloradas discussões durante o andamento e participação no trabalho, assim também ao Pedro, Ricardo, Jerusa.

A Marly e ao Prof. Valdir Soldi pela constante presença e contribuições durante o doutorado.

A todos os colegas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Artílio e Zelita, e aos meus irmãos Edson, Anelize Ana Lúcia e Cristina pela compreensão e apoio.

Dedicatória

"O talento se desenvolve na solidão; o caráter no rio da vida."

Goethe.

"Ainda que eu tenha o Dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; se não tiver amor, nada serei."

Carta de Paulo aos Coríntios

Dedico esse trabalho as duas mulheres mais importantes na minha vida.

A minha amada esposa Vera R. Schuhmacher e a minha filha Bruna Schuhmacher.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	BREVE HISTÓRICO	3
1.2	MEMBRANA	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1	CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS	7
2.1.1	<i>Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas</i>	7
2.1.2	<i>Teoria de Flory-Huggins</i>	13
2.1.3	<i>Diagrama de Fases</i>	14
2.1.4	<i>Sistemas Ternários</i>	14
2.1.5	<i>Diagrama de Fases Teórico</i>	16
2.2	MECANISMOS DA SEPARAÇÃO DE FASES	18
2.2.1	<i>Dinâmica de Separação de Fases</i>	18
2.3	CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DE FASES	19
2.3.1	<i>Nucleação e Crescimento</i>	19
2.3.2	<i>Decomposição Espinodal</i>	21
2.3.3	<i>Teoria Linear de Cahn</i>	22
2.4	FORMAÇÃO DA MEMBRANA POR INVERSÃO DE FASES	25
2.5	TEORIA DO ESPALHAMENTO DE LUZ	27
2.6	ESPALHAMENTO DE LUZ ESTÁTICO	28
3	OBJETIVOS DO TRABALHO	29
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3.2	COMPONENTES	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1	DIAGRAMA DE FASES	31
4.2	MECANISMOS DE SEPARAÇÃO DE FASES	33
4.3	PRESSÃO DE VAPOR	34
4.4	OBTENÇÃO TEÓRICA DO DIAGRAMA DE FASES	36
4.4.1	<i>Energia Livre de Gibbs de Mistura</i>	36
4.4.2	<i>Sistema Binário Polímero/Solvente</i>	36
4.4.3	<i>Sistema Polímero/Solvente/Não-Solvente</i>	38
4.5	FORMAÇÃO DA MEMBRANA POR INVERSÃO DE FASES	39
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	40
5	RESULTADOS	44
5.1	DETERMINAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO	44
5.1.1	<i>Diagrama de Fases do Sistema PEO/H₂O/THF</i>	44
5.1.2	<i>Diagrama de Fases do Sistema PMMA/THF/H₂O</i>	46
5.2	PARÂMETRO DE INTERAÇÃO	48
5.2.1	<i>Sistema THF/H₂O</i>	48
5.2.2	<i>Sistema PEO/H₂O</i>	51
5.2.3	<i>Sistema PMMA/THF</i>	52
5.3	DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO TEÓRICO	53
5.4	MECANISMO DE SEPARAÇÃO DE FASES	56
5.5	OBTENÇÃO DO FILME POLIMÉRICO DE PMMA/PEO	61
5.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	62
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	64
5.8	EXPERIMENTO DE FLUXO	65
6	CONCLUSÃO	66

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 68

FIGURAS

FIGURA 1 : ESQUEMA DE RETENÇÃO DE PARTÍCULAS PELA MEMBRANA. _____	4
FIGURA 2 : ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS QUANTO À MORFOLOGIA. _____	5
FIGURA 3: CRITÉRIOS DE MISCIBILIDADE DE UMA SOLUÇÃO POLIMÉRICA _____	8
FIGURA 4: VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE VOLUME PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA. _____	9
FIGURA 5: GRÁFICOS DE TEMPERATURA CONTRA A FRAÇÃO DE VOLUME E POLÍMERO. UCST E LCST RESPECTIVAMENTE. _____	11
FIGURA 6: GRÁFICOS DE ENERGIA LIVRE GIBBS E TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA, MOSTRANDO A CURVA BINODAL E ESPINODAL _____	12
FIGURA 7: EFEITO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO NA CURVA BINODAL _____	13
FIGURA 8: DIAGRAMA TERNÁRIO PARA 3 COMPONENTES . _____	15
FIGURA 9: DIAGRAMA TERNÁRIO ISOTÉRMICO PARA O SISTEMA POLÍMERO/SOLVENTE/NÃO-SOLVENTE _____	15
FIGURA 10: DIAGRAMA DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS NA SEPARAÇÃO DE FASES _____	19
FIGURA 11: PADRÕES DE ESPALHAMENTO DE LUZ PARA O MECANISMO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO. _____	20
FIGURA 12: PADRÕES DE ESPALHAMENTO DE LUZ PARA DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL. _____	24
FIGURA 13: ESTRUTURA CO-CONTINUA DA SD E A DISTÂNCIA ENTRE FASES “D”. _____	26
FIGURA 14: EXPERIMENTO DE ESPALHAMENTO DE LUZ E VETOR ESPALHAMENTO _____	27
FIGURA 15: RELAÇÃO ENTRE O VETOR DE ESPALHAMENTO E O TAMANHO DO OBJETO. _____	28
FIGURA 16: ESQUEMA DO PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ. 32	
FIGURA 17: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ. _____	34
FIGURA 18: ESQUEMA DO CROMATOGRÁFO COM O SISTEMA “HEAD SPACE” _____	35
FIGURA 19: GRÁFICO DE ΔG CONTRA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA PARA O CÁLCULO DO DIAGRAMA DE FASES _____	37
FIGURA 20: TERMOGRAMA DE DSC PARA A TEMPERATURA DE FUSÃO. _____	41
FIGURA 21: TERMOGRAMA DE DSC DA TRANSIÇÃO VÍTREA. _____	41
FIGURA 22: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO DE D.S.C. _____	42
FIGURA 23: DIAGRAMA DO SISTEMA DE MEDIDA DE FLUXO - 1: ENTRADA DE GÁS 2: MANÔMETRO 3: TAMPA PARA PROTEÇÃO DA MEMBRANA 4: TAMPA PARA O SUPORTE DA MEMBRANA 5: SAÍDA DE GÁS, QUE SE ENCONTRA A PRESSÃO ATMOSFÉRICA. _____	43
FIGURA 24: DIAGRAMA TERNÁRIO EXPERIMENTAL DO SISTEMA PEO/H ₂ O/THF OBTIDO À TEMPERATURA DE 25°C _____	45
FIGURA 25: DIAGRAMA DO SISTEMA TERNÁRIO PMMA/THF/H ₂ O OBTIDO À TEMPERATURA DE 25°C _____	46
FIGURA 26: RELAÇÃO ENTRE O VOLUME DA FASE SOL E GEL EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO À TEMPERATURA DE 25°C. _____	47
FIGURA 27: PRESSÃO DE VAPOR REDUZIDA DE THF (<) E DE H ₂ O (=) PARA O SISTEMA BINÁRIO THF/H ₂ O. _____	49
FIGURA 28: VALORES DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO PARA A MISTURA THF/H ₂ O CALCULADO PELA EQUAÇÃO DE KONINGSVELD E KLEINTJENS À TEMPERATURA DE 25°C. 50	
FIGURA 29: GRÁFICO DE PRESSÃO REDUZIDA CONTRA FRAÇÃO DE VOLUME PEG _____	51
FIGURA 30: GRÁFICO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO CONTRA A CONCENTRAÇÃO DO PEO A TEMPERATURA DE 25°C. _____	52
FIGURA 31: GRÁFICO DE PARÂMETRO DE INTERAÇÃO CONTRA CONCENTRAÇÃO PMMA _____	53
FIGURA 32: DIAGRAMA PMMA/THF/H ₂ O OBTIDO POR CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO. _____	54
FIGURA 33: DIAGRAMA PEO/H ₂ O/THF OBTIDO POR CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO. _____	55
FIGURA 34: GRÁFICO DE SUPERPOSIÇÃO DOS DOIS SISTEMAS ESTUDADOS. _____	56
FIGURA 35: MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO TÍPICAS DO NG _____	58

FIGURA 36: GRÁFICO DA INTENSIDADE MEDIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA UM ÂNGULO DE ESPALHAMENTO DE $1,5^\circ$	58
FIGURA 37: VALORES DE CRESCIMENTO K EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PMMA	60
FIGURA 38: CURVAS DE DSC PARA A MISTURA DE PMMA/PEO, INDICANDO AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO SISTEMA A DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	62
FIGURA 39: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS FILMES DE PMMA/PEO. A CURVA FOI CALCULADA UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE FOX.	63
FIGURA 40: MICROGRAFIA DA MEMBRANA DE PMMA/PEO: A) ANTES E B) APÓS A EXTRAÇÃO DO PEO	64

TABELAS

TABELA 1 : VALORES DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO DO SISTEMA THF/ÁGUA	48
TABELA 2 - MECANISMO DE SEPARAÇÃO DE FASES PMMA/THF/H ₂ O A DIFERENTES COMPOSIÇÕES DA MISTURA SOLVENTE E VALORES A CONSTANTE DE CRESCIMENTO (K), E MECANISMO DE CRESCIMENTO (N).	59

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PMMA - poli(metil metacrilato)
PEO - poli(óxido etileno)
THF - tetraidrofurano
DSC - calorimetria diferencial de varredura
MEV - microscopia eletrônica de varredura
χ - parâmetro de interação de Flory-Huggins
ΔG_M - variação da energia livre de Gibbs de mistura
NG - nucleação e crescimento
SD - decomposição espinodal
ΔH_{mis} - variação de entalpia na mistura
ΔS_{mis} - variação de entropia na mistura
Φ_P - fração de volume do polímero
UCST - temperatura de solubilização crítica superior
LCST - temperatura de solubilização crítica inferior
T_c - temperatura crítica
ϕ_c - fração de volume crítica
k - taxa de crescimento do núcleo,
τ - tempo de início da nucleação.
λ - comprimento de onda incidente
R(q) - taxa de crescimento da amplitude de uma flutuação em função do vetor de onda q

Resumo

As condições para a preparação de membranas microporosas e o mecanismo de que envolvem o processo de separação de fases foram observados por meio de diagramas de fases do polímero/solvente/não-solvente. O mecanismo de separação de fases foi investigado por espalhamento de luz por evaporação do não-solvente, na solução homogênea ternária (PMMA/THF/H₂O), sendo que o mecanismo de separação de fases, via nucleação e crescimento foi observado no sistema. Foi determinada a taxa de crescimento dos núcleos de polímero, a diferentes concentrações, e os valores máximos das taxas de crescimentos foram coincidentes com o ponto crítico obtido experimentalmente. A partir das medidas de pressão de vapor parcial realizadas dos solventes nos sistemas binários, solvente/solvente e polímero/solvente, foram avaliados os parâmetro de interação de Flory-Huggins. A partir das regiões de miscibilidade dos diagramas ternários foram selecionadas concentrações dos componentes para a obtenção de soluções homogêneas quaternárias, próximas à região de separação de fase. A mistura de PMMA e PEO para a faixa de concentração estudada, mostrou miscibilidade entre os componentes. A solução polímeros/solvente/não-solvente, espalhada numa placa de vidro, foi imersa num banho de não solvente, sob atmosfera de THF. A morfologia da membrana microporosa PMMA/PEO foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura e o fluxo determinado antes e após a solubilização do PEO em meio aquoso.

Palavras-chave: diagrama de fases, membranas poliméricas, PMMA e PEO.

Abstract

The conditions for phase inversion and the desired phase separation mechanism were selected by the phase behavior determined for the polymer/solvent/non-solvent. The mechanism of phase separation was investigated by light scattering, from casting of homogeneous ternary solution (PMMA/THF/H₂O). The liquid-liquid phase separation mechanisms via Nucleation and Growth [NG] take place in this system. The growth constants K for different component concentrations were determined by intensity as a function of time at a chosen angle, and the high value was coincident with the experimental critical point obtained by sol/gel ratio. The measurements of the partial vapour pressures have been carried out for the binary systems between solvent/solvent and polymer/solvent and evaluate to obtain, with respect to the Flory-Huggins interactions, the Gibbs energy of mixing. The conditions for preparation of the homogeneous quaternary mixture containing poly(methyl methacrylate) [PMMA], poly(ethylene oxide)[PEO], tetrahydrofuran [THF] and water [H₂O] was obtained from the ternary phase diagram polymer/solvent/non-solvent. The miscibility was determined by glass transitions via differential scanning calorimetry (DSC). The membrane forming PMMA/PEO, with a small quantity of PEO, in coagulation bath before and after removing the PEO, was analyzed. The membrane forming PMMA, with a small quantity of PEO, in coagulation bath and air and water permeability for PMMA membrane, after removing the PEO, was analyzed.

1 INTRODUÇÃO

No trabalho foram determinados os diagramas de fases através do ponto de névoa, relacionados com a intensidade de espalhamento devido a turbidez em uma solução inicialmente miscível, indicando o início da separação de fases. O parâmetro de interação de Flory-Huggins que descreve a interação entre polímero/solvente e solvente/não-solvente, foi obtido utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Usou-se o cálculo semi-empírico para a obtenção do diagrama ternário teórico, baseado em equações que relacionam energia livre de Gibbs e parâmetro de interação de Flory-Huggins entre os componentes.

Os mecanismos envolvidos nos processos de separação de fases das soluções foram estudados mediante a utilização da técnica de espalhamento de luz. O processo de separação de fases de soluções poliméricas pela adição de um não-solvente é um dos métodos mais comum, usado principalmente na obtenção de filmes porosos, onde encontramos as membranas poliméricas, que vêm sendo desenvolvidas para uma variedade de aplicações¹, tais como micro e ultrafiltração. Para cada aplicação, há necessidade de obter-se membranas com características específicas². A grande maioria das membranas sintéticas usadas são preparadas através de soluções homogêneas envolvendo misturas contendo solventes e não solventes. O conhecimento do equilíbrio termodinâmico das misturas, através dos diagramas de fases, são úteis na avaliação do processo de formação das membranas e na escolha dos solventes, considerando que a solubilidade das macromoléculas depende não só da massa molar ou cristalinidade, mas também da temperatura e do solvente.

A medida da afinidade existente entre componentes de uma mistura podem ser avaliada através do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ). Uma variação negativa da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_M) corresponde a uma solução estável, sem separação de fases. Isto significa que durante o processo de dissolução (solvente/polímero) a energia associada entre as macromoléculas é menor do que a energia associada ao processo de solvatação, induzido pelas moléculas do solvente. Dependendo da variação de energia, poderá ocorrer apenas o intumescimento da macromolécula.^{3,4}

Na preparação da membrana, a determinação do diagrama de fases do sistema, ajuda a prever a composição de coexistência da fase homogênea e heterogênea e processos de separação de fases⁵. Os diagramas de fases como função da temperatura ou composição dos componentes, mostram os limites da

região homogênea e de duas fases de um sistema. Ao induzir a separação de fases, o sistema sai de uma região miscível e se dirige para a região de separação de fases ou imiscível, cruzando a linha que limita estas duas regiões chamada de curva binodal. Durante a separação de fases, a separação ocorre através de um mecanismo chamado de nucleação e crescimento (NG) ou por decomposição espinodal (SD).

O diagrama de fases ternário isotérmico é útil na predição das transições de fases que ocorrem quando a separação de fases é induzida por um dos métodos descritos abaixo^{6,7}.

Evaporação da solução polimérica. Neste processo, o polímero é dissolvido em uma mistura contendo um solvente volátil e um não-solvente ao polímero, sendo este último menos volátil. Durante a evaporação do solvente, a solubilidade do polímero tende a diminuir causando a separação de fases.

Precipitação da fase de vapor. Durante este processo, a solução polimérica é induzida a separação de fases pela penetração dos vapores do não-solvente na solução.

Precipitação por imersão. Uma solução polimérica, na forma de um filme fino é colocada sobre um suporte e, em seguida, imergido em um banho de não-solvente. A solução polimérica precipita porque o solvente é removido pela entrada do não-solvente que está em excesso.

1.1 Breve Histórico

Com a preparação de membranas sintéticas tenta-se reproduzir as membranas naturais, com características de seletividade e permeabilidade desejadas. A determinação dos mecanismos de separação de fases permite direcionar o procedimento para a obtenção de membranas microporosas.

Nas últimas três décadas, significativos progressos foram realizados em todas as fases de preparação de membranas causando um aumento nas aplicações em várias áreas industriais. Algumas dessas áreas são: na separação de misturas aquosas, purificação de produtos químicos e biológicos, processamento de alimentos e bebidas, pré-concentração de proteínas existentes no leite, processamento na indústria metalúrgica, clarificação de sucos e vinhos, indústria petroquímica, para redução de poluentes como n-alcanos, iso-alcanos, ciclo alcanos, hidrocarbonetos aromáticos e fenóis.^{8,9}

Na diminuição dos custos das mesmas em aplicações ambientais: como no tratamento de água e em processos tradicionais de separação. Pesquisa envolvendo a preparação de novas membranas,¹⁰ visam baratear os seus processos de preparação, encontrar novas técnicas de fabricação e de membranas e novas aplicações para as mesmas .

1.2 Membrana

Membrana é definida como uma barreira que permite restringir o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes no meio.

Esta barreira, geralmente, é formada por filmes porosos finos ou chapas feitas de uma variedade de materiais poliméricos. Membranas podem ser permeáveis a líquidos, gases ou a certas substâncias e partículas, e impermeáveis à determinada espécie de solutos ou partículas, Figura 1. O tamanho, a distribuição dos poros e a carga da partícula no filme determinam que substâncias podem atravessar a membrana.

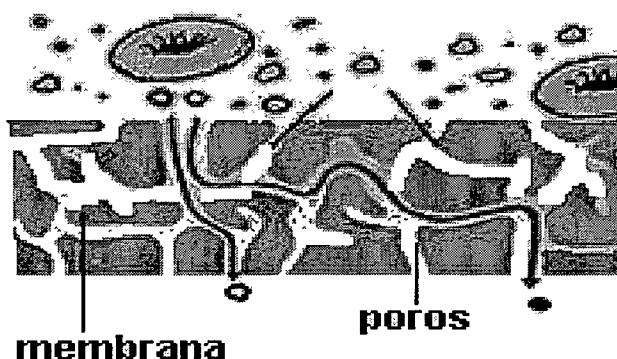


Figura 1 : Esquema de retenção de partículas pela membrana.

As membranas são utilizadas na separação de substâncias inorgânicas ou orgânicas, sintéticas ou biológicas estando o seu uso diretamente relacionado com a morfologia, permeação e com a separação dos componentes da mistura. Existem basicamente dois tipos de membranas, densas e porosas. Ambas são caracterizadas pela superfície que está em contato com a solução. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, podendo apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", e uma região inferior com estrutura porosa espessa que dá suporte e resistência a membrana.

Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta. A Figura 2 apresenta um esquema das morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. O grande desafio dos pesquisadores que trabalham com membranas é poder "projetar" uma membrana com as características desejadas e, evidentemente, serem capazes de prepará-la em laboratório. Os trabalhos da literatura, em sua quase totalidade, são empíricos. No entanto, o conhecimento acumulado até o presente momento, na área de síntese de membranas e de simulação, já permite algumas incursões de sucesso.

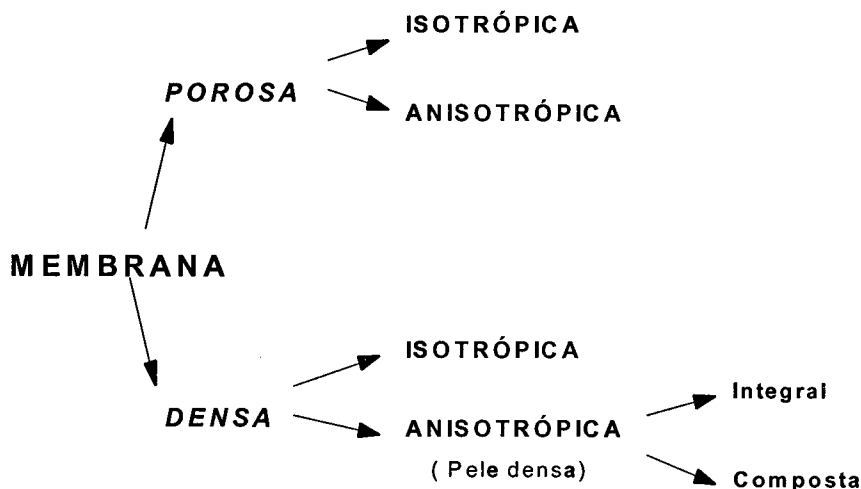


Figura 2 : Esquema de classificação das membranas quanto à morfologia.

A escolha dos materiais para a preparação das membranas é facilitada pelo estudo prévio da estrutura e propriedades dos componentes puros ou misturados. A combinação das propriedades de diferentes materiais leva ao desenvolvimento de misturas com propriedades físicas diferentes dos componentes puros. O interesse na preparação desses novos tipos de materiais objetiva a obtenção de materiais com melhores propriedades que os componentes puros.

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana, é necessária a sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. Cabe salientar que pequenas variações nas condições de preparação de uma membrana, em particular, quando se usa a técnica da inversão de fases (membranas poliméricas), pode acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente sua performance. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar as estruturas das membranas: tais como porosidade e distribuição de tamanho de poros, etc, com as características obtidas durante o processo de separação de fases.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, foi feita uma revisão sobre a teoria de soluções poliméricas na qual as macromoléculas são solúveis somente em determinados solventes, os quais interagem fortemente com eles, em virtude de sua massa molar e afinidade química. A solubilidade diminui quando forças intermoleculares fortes tais como: ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals estão presentes.

Os princípios básicos da físico-química são aplicáveis a moléculas de todos os tamanhos, mas a adaptação destes princípios para soluções de macromoléculas merecem uma consideração especial por várias razões. Do ponto de vista experimental, há muitas técnicas padrões para medir as propriedades de soluções, como por exemplo, através da pressão de vapor do solvente. A sensibilidade desta técnica depende das concentrações das soluções poliméricas. Por outro lado, técnicas, como por exemplo a viscosidade da solução, que tinham seu uso limitado, à soluções contendo moléculas pequenas, tornou-se importante no estudo reológico de macromoléculas.

Existem diferenças conceituais nas teorias que tratam com moléculas pequenas, para as quais a análise matemática é feita considerando uma solução ideal diluída. Neste sistema ideal, as moléculas do soluto estão efetivamente separadas umas das outras, enquanto que em medidas em uma solução polimérica, o valor obtido representa uma média sobre todo o conjunto, resultando no aparecimento de uma região de alta concentração local e que apresenta propriedades médias diferenciadas para espécies com diferentes tamanhos de cadeia, sendo esta uma característica não encontrada em moléculas pequenas. A solução polimérica diluída não segue a definição clássica de soluções ideais diluídas para moléculas pequenas, ou seja, não segue a lei de Henry e Raoult.

2.1 Considerações Termodinâmicas

Considerações sobre equilíbrio termodinâmico e diagrama de fases são usados aqui para facilitar a explicação do processo dinâmico de formação de membranas, estas considerações foram discutidas por Flory e Huggins e mais tarde por Tompa¹¹⁻¹².

2.1.1 Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas

A indução de separação de fases em uma solução polimérica termodinamicamente estável, envolve mudanças no sistema, a qual pode ser analisada através da variação da energia livre de Gibbs de mistura¹³ e/ou do parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) do sistema polímero/solvente¹⁴.

Do ponto de vista da termodinâmica, a condição para a miscibilidade é dada pela variação da energia livre de Gibbs de mistura:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T\Delta S_{\text{mis}} < 0 \quad \text{Equação 1}$$

na qual, ΔH_{mis} e ΔS_{mis} denotam a variação de entalpia de mistura e a variação de entropia de mistura, respectivamente. $\Delta G_{\text{mis}} < 0$ é uma condição necessária, mas não suficiente para a ocorrência da miscibilidade. O gráfico de $\Delta G_{\text{mis}}(\Phi_P)$ em função da fração volumétrica do polímero Φ_P apresenta uma concavidade, com um único ponto de mínimo. A condição $\Delta G_{\text{mis}} < 0$ é satisfeita e a miscibilidade é completa sobre toda a região de composição. Se o gráfico mostrar dois ou mais pontos de inflexão, então, a miscibilidade é limitada a uma determinada região. Nestes casos, uma segunda condição, de que a derivada segunda da energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_{mix} com relação a fração volumétrica do polímero, Φ_P , mantida a temperatura T e pressão P constante, seja maior do que zero, $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mis}}}{\partial \Phi_P^2} \right)_{T,P} > 0$ é necessária para descrever a região de miscibilidade.

Caso um dos dois critérios não seja satisfeito, é devido a solução encontrar-se numa região de duas ou mais fases. Este critério é esquematizado na Figura 3, na qual são apresentadas três diferentes possibilidades.

No gráfico de energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mis}) contra fração volumétrica do polímero (Φ_P) na Figura 3a), a concavidade da curva é positiva e não acontece o aparecimento de pontos de inflexão, sugerindo a imiscibilidade do

sistema ao longo de toda a faixa da composição ($0 \leq \Phi_P \leq 1$). Na Figura 3b) o sistema apresenta dois pontos de inflexão, sucedendo o aparecimento de uma miscibilidade parcial (ocorre separação de fases dentro da faixa da composição indicada pela derivada segunda negativa), sendo a miscibilidade limitada pela região de composição fora dos pontos de co-tangência comum aos pontos de inflexão, curva binodal. Na Figura 3c) a concavidade é negativa e não ocorre aparecimento de pontos de inflexão, indicando a miscibilidade total do sistema ao longo de toda a faixa da composição ($0 \leq \Phi_P \leq 1$).

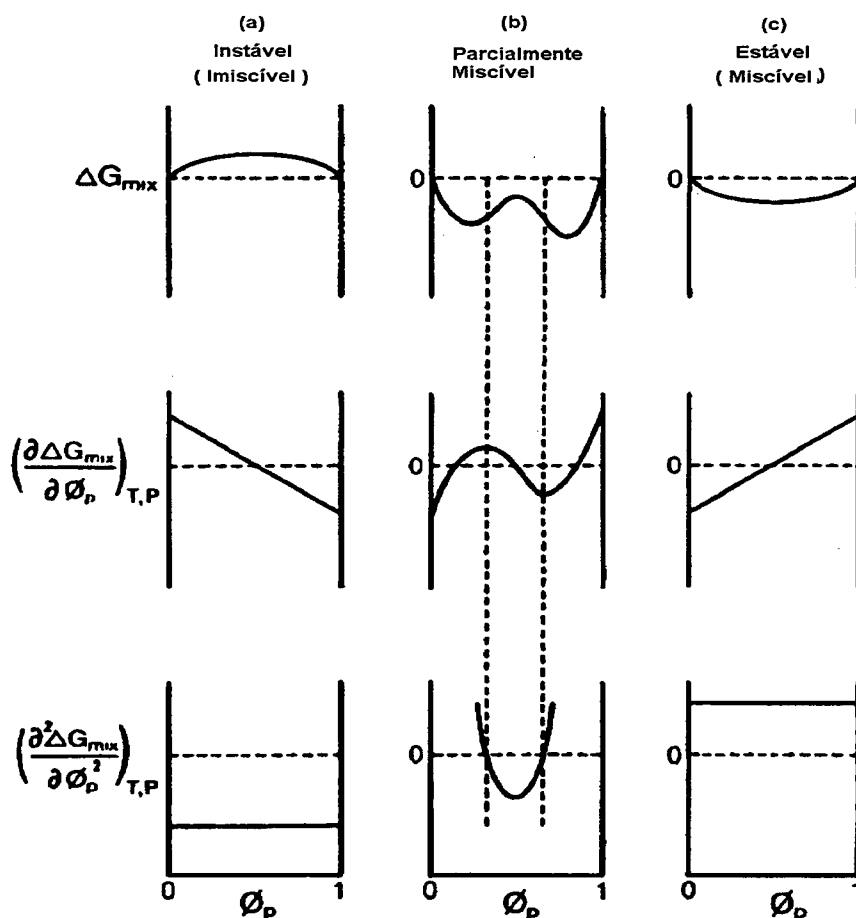


Figura 3: Critérios de miscibilidade de uma solução polimérica

A Figura 4 mostra o comportamento de uma solução monofásica, obtida sob certas condições de composição, temperatura e pressão. Ocorre separação de fases com a variação de temperatura, como indica a linha pontilhada na Figura. Na curva (c) da Figura 4, ΔG_{mix} é negativo e o sistema é homogêneo para toda a faixa e composição. Na curva (b) entre as composições $\phi_p < \phi_b'$ e $\phi_p > \phi_b''$, o sistema é miscível. Ao ocorrer uma mudança na curva de composição de ΔG_{mix} , como

observado entre as composições ϕ_b' e ϕ_b'' (pontos de cotangência na curva), o sistema é imiscível ao longo de toda a faixa de composição.

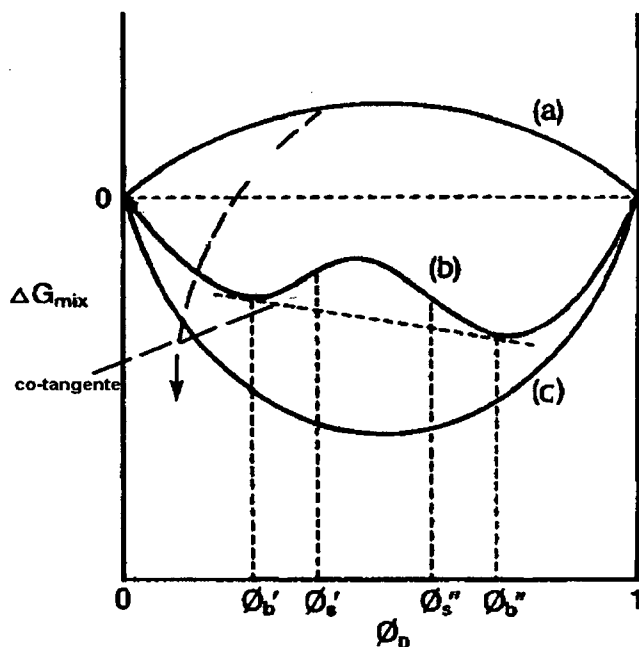


Figura 4: Variação da energia livre de Gibbs em função da fração de volume para diferentes condições de temperatura.

Assim, misturas com uma composição inicial situada entre ϕ_b' e ϕ_b'' separam-se em duas fases com composições ao longo da faixa de composição dada por ϕ_b' e ϕ_b'' . Quando as duas fases resultantes estão em equilíbrio (reta de co-tangência) os pontos de tangência a reta têm o mesmo potencial químico, definido como a derivada da energia livre de Gibbs de mistura com relação a composição. Os pontos de mínimo ϕ_b' e ϕ_b'' na curva "b" da Figura 4, definem a composição de coexistência da região metaestável, sendo estes dois pontos unidos através de uma reta (cotangente) denominada de "linha de amarração" ^{15,16}. A projeção dos pontos das linhas de amarração em um gráfico de temperatura contra concentração, resulta na forma da curva chamada de "binodal", que delimita a região miscível da de separação de fases em uma solução.

Na região localizada entre as composições ϕ_b' e ϕ_s' e do mesmo modo ϕ_s'' e ϕ_b'' , ocorre uma separação de fases espontânea, somente para grandes flutuações na concentração ou na temperatura, em razão do sistema receber energia suficiente para transpor a barreira representada pela energia de ativação. Neste caso, as condições que descrevem a separação de fases são pontos de

mínimos na curva, e a segunda derivada menor do que zero $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}\right) < 0$. O

sistema nestas condições é metaestável.

Entre as composições ϕ_s' e ϕ_s'' , o sistema encontra-se numa região de instabilidade, na qual ocorre separação de fases espontânea para pequenas flutuações na concentração ou temperatura. Esta região é descrita pelo aparecimento dos pontos de inflexão na curva e a segunda derivada da Energia Livre de Gibbs de mistura é negativa, $\Delta G_{\text{mis}} < 0$.

Sobre a curva "b" da Figura 4, apresentam-se também dois pontos de inflexão ϕ_s' e ϕ_s'' , nos quais $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}\right) = 0$. Esses pontos definem o início da região instável do sistema, na qual uma pequena flutuação na composição causa um decréscimo no valor da energia livre de Gibbs e o sistema apresenta uma separação de fases. Esses pontos definem a região "espinodal". Quando o valor de $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}\right) < 0$, o sistema encontra-se em um estado instável. Uma pequena flutuação na composição ocasiona um decréscimo na energia livre de Gibbs causando uma separação de fases. Define-se que a curva binodal é o limite entre a região de uma fase (miscível) e região de separação de fases (imiscível), e a curva espinodal representa o limite da região metaestável da região de instabilidade.

Sistemas polímero/solvente com composições que apresentam separação de fases podem ser modificadas através de mudanças na temperatura. Para alguns sistemas, a região de separação de fases torna-se menor à medida que a temperatura aumenta, pois o sistema ganha energia térmica suficiente para ativar a solvatação e, se a temperatura torna-se suficientemente alta, a região de imiscibilidade deixa de existir. A temperatura na qual isto acontece é chamada de temperatura de solubilização crítica superior (UCST), conforme ilustrado na Figura 5.

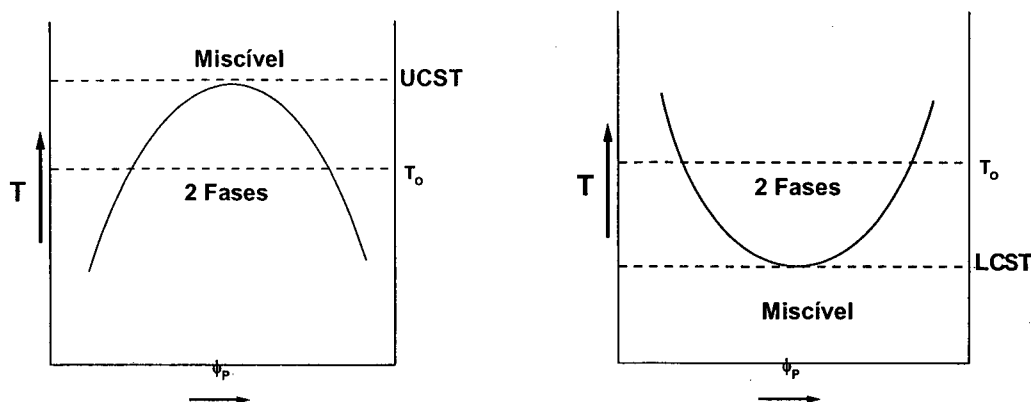


Figura 5: Gráficos de temperatura contra a fração de volume e polímero. UCST e LCST respectivamente.

Para alguns sistemas, a região de imiscibilidade diminui com o decréscimo da temperatura. A diminuição da energia térmica do sistema, faz com que as forças de interações entre o polímero e o solvente sejam diminuídas, obtendo-se uma solução homogênea. Neste caso, tem-se a temperatura de solubilização crítica inferior (LCST), Figura 5. Assim, as regiões que se encontram acima ou abaixo da temperatura crítica são totalmente miscíveis.

Na Figura 6, as curvas binodal e espinodal são mostradas para um sistema com uma temperatura de solubilização crítica inferior. Observa-se no diagrama o encontro das duas curvas em uma dada temperatura e composição, o ponto em que as curvas se encontram é denominado "ponto crítico". Este ponto é único para qualquer sistema polímero/solvente e é denotado como sendo o de temperatura crítica, T_c , e de concentração crítica ϕ_c . Para a determinação deste

ponto as seguintes condições devem ser satisfeitas $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2} \right) = 0$,

$$\left(\frac{\partial^3 G_{\text{mix}}}{\partial \phi^3} \right) > 0.$$

O parâmetro de interação de Flory-Huggins do sistema no ponto crítico é chamado de parâmetro de interação crítico, χ_c , e é usado como um critério de miscibilidade. Ambos ϕ_c e χ_c dependem do tamanho do polímero e das moléculas do solvente. A curva binodal (curva sólida na Figura 6) em uma solução distingue a região homogênea monofásica da região heterogênea de duas fases. Um sistema polímero/solvente tem na região de duas fases uma separação de fases tipo líquido-líquido, em que se encontra uma fase líquida rica em polímero ("fase gel") e uma outra fase líquida pobre em polímero ("fase sol").

A espinodal (curva pontilhada na Figura 6) divide a região de duas fases em uma região instável, abaixo da curva espinodal e uma região metaestável enclausurada entre a binodal e a espinodal. Os termos instável e metaestável referem-se apenas à habilidade do sistema em resistir a separação de fases.

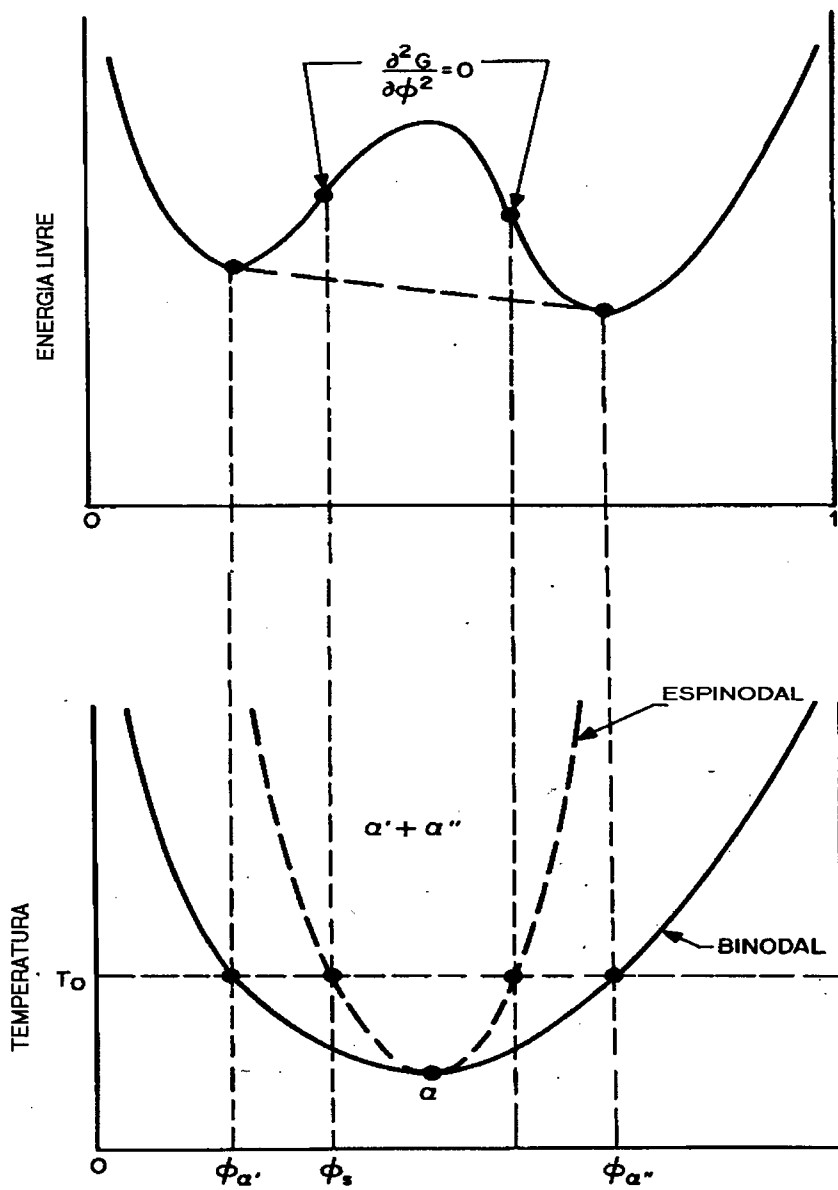


Figura 6: Gráficos de energia livre Gibbs e temperatura em função da fração volumétrica, mostrando a curva binodal e espinodal

2.1.2 Teoria de Flory-Huggins

A energia livre de Gibbs de mistura com à fração de volume do polímero para uma solução polimérica é obtida do termo entálpico e entrópico na equação 1, tornando-se:

$$\frac{\Delta G_{\text{mis}}}{RT} = \phi_1 \cdot x_1^{-1} \ln \phi_1 + \phi_2 \cdot x_2^{-1} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad \text{Equação 2}$$

na qual, ΔG é a energia livre de Gibbs de mistura por mol, ϕ é a fração volumétrica e x_1 é o número de posições ocupadas pelas moléculas do solvente na rede, x_2 é o número de posições ocupadas pelas moléculas do polímero na rede, considerando que a unidade de repetição é um monômero, e χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Os dois primeiros termos do lado direito da equação referem-se à contribuição da entropia de mistura, que em soluções ideais será sempre positiva, ou seja, para ocorrer a miscibilidade a entropia da mistura tem que ser maior do que a soma da entropia dos dois componentes puros e o último termo na equação 2 representa a contribuição do calor de mistura (entalpia).

O parâmetro de interação para um sistema polímero/solvente depende da temperatura. Se por exemplo, χ for grande e tiver um sinal positivo, ΔG_{mis} será positivo e ocorrerá com isso uma separação de fases como ilustrado na Figura 7. O efeito do aumento da temperatura muda a forma e a localização da curva binodal, tendo-se uma mudança no parâmetro de interação, χ .

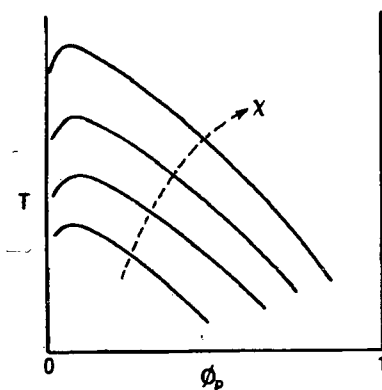


Figura 7: Efeito do parâmetro de interação na curva binodal

Pode-se aumentar a região de duas fases de um sistema polimérico diminuindo a interação entre os componentes do sistema, ou seja, tornando χ mais positivo. Em consequência, altera a curva binodal, se esta mudança for induzida por um aumento na temperatura ou na concentração de polímero a uma temperatura fixa e com a seleção de um solvente que seja menos compatível com o sistema.

2.1.3 Diagrama de Fases

Na formação de membranas¹⁷, o comportamento das regiões homogênea e de separação de fases é descrito através de um diagrama de fases, na qual a curva binodal separa a região estável da metaestável, e os pontos de mínimo da curva de variação de energia livre de Gibbs apresentam o mesmo potencial químico, estando unidos pelas linhas de amarração (cotangente). Além disto, os diagramas de fases ajudam na localização do ponto crítico. Neste ponto, a curva binodal encontra-se com a espinodal, e por meio dele pode-se prever o mecanismo de separação de fases.

2.1.4 Sistemas Ternários

Tompa⁵ foi o primeiro pesquisador a calcular um diagrama de fases ternário para um sistema polímero/solvente/não-solvente. A teoria foi desenvolvida primeiro para o sistema binário (polímero/solvente) e posteriormente para descrever um sistema ternário, em que a interação entre os componentes é caracterizada através de uma função que envolve três pares dos parâmetros de interação.

Em um típico diagrama de fases ternário isotérmico, Figura 8, os componentes puros são colocados nos vértices do triângulo. O comprimento dos lados é normalizado para 1 em relação a uma medida de concentração, por exemplo, percentagem em massa e cada um destes relaciona as concentrações do subsistemas binários dos componentes localizados no vértice. A Figura 9 apresenta um diagrama ternário para um sistema isotérmico, no qual (i) mostra a região estável, (ii) a região metaestável, localizada entre a binodal e a espinodal, e a (iii) a região de instável em um diagrama ternário de Gibbs.

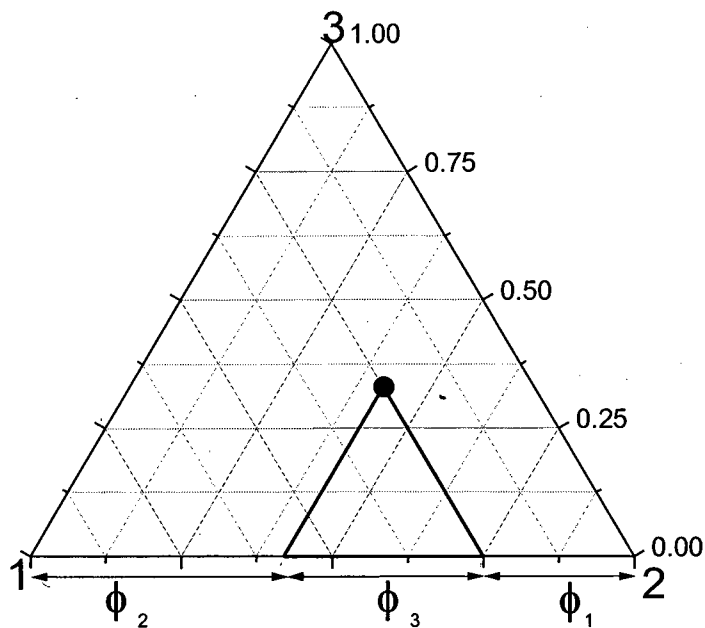


Figura 8: Diagrama ternário para 3 componentes .

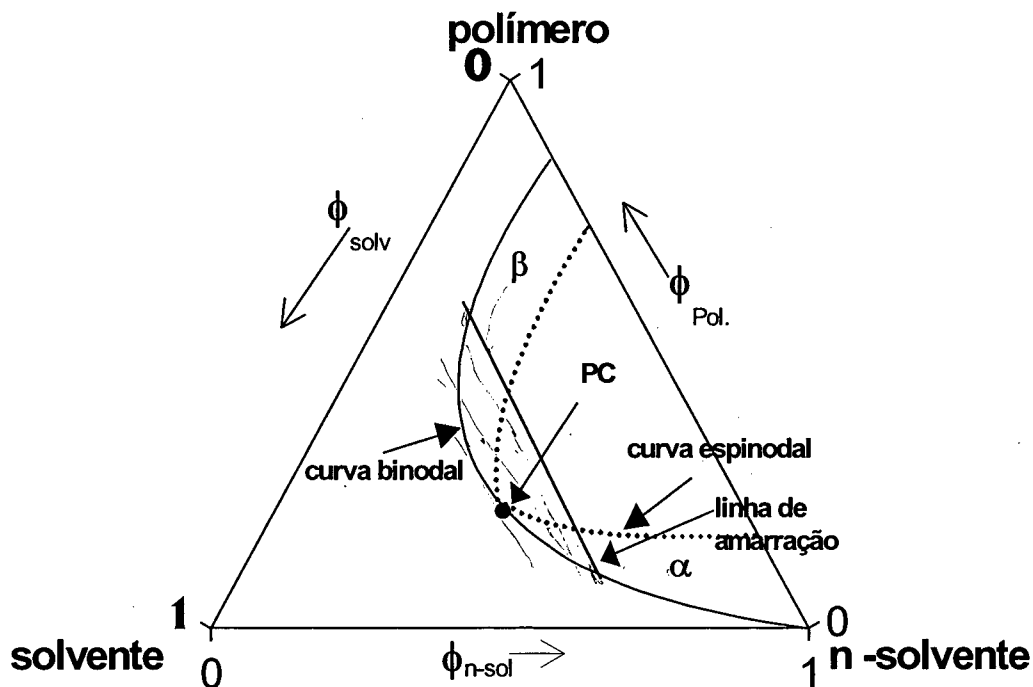


Figura 9: Diagrama ternário isotérmico para o sistema polímero/solvente/não-solvente

Para uma dada composição, localizada dentro da região metaestável ou instável, o equilíbrio na composição da fase sol, α , com a fase gel, β , é dada pelo encontro das linhas de amarração na curva binodal. No ponto em que as curvas binodal e a espinodal coincidem temos o ponto crítico (PC). A localização deste ponto crítico determina as regiões no gráfico em que predominam as fases

poliméricas rica e pobre em polímero, e a região na qual o sistema separa fase pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NB) (região metaestável) ou por decomposição espinodal (região instável). Mudanças na massa molar do polímero envolvem alterações no valor de composição crítico, ϕ_c . A composição da mistura solvente/não-solvente no ponto crítico, para uma dada concentração polimérica, corresponde à condição de solvente teta do sistema.

2.1.5 Diagrama de Fases Teórico

O comportamento das fases de uma solução é governado pela função da energia livre de Gibbs de mistura. A qual é usada para descrever e prever o comportamento de fase de um sistema em particular, sendo que os valores de interação entre polímero/solvente e solvente/não-solvente são expressos em função de quantidades experimentais. Neste trabalho, a maior parte das considerações sobre as soluções poliméricas são descritas pela teoria de Flory-Huggins, que diferencia, os diferentes tamanhos das moléculas de solventes e das cadeias poliméricas, composta de pares de moléculas. O sistema observado é colocado em uma rede tridimensional na qual as moléculas são distribuídas em relação à volume molar da molécula, V_i , calculada usando a massa molar M_i e densidade independente da temperatura, ρ_i .

$$V_i = \frac{M_i}{\rho_i} \rightarrow T - \text{Cte} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo que o segmento da cadeia polimérica é dividido em hipotéticos segmentos e colocados dentro da célula unitária. O número de segmentos N_i das moléculas poliméricas é calculado através da equação

$$N_i = \frac{V_i}{V_s} \quad \text{Equação 4}$$

Na qual V_s é o volume dos segmentos e representa também as moléculas pequenas dentro da mistura.

No cálculo das condições termodinâmicas para uma mistura polimérica são utilizadas os valores de segmentos obtidos através da fração volumétrica dos componentes como variáveis de concentração. A relação entre a quantidade de componentes de uma substância i e a fração volumétrica na mistura contendo j componentes é dada por:

$$\phi_i = \frac{n_i N_i}{\sum n_j N_j} \quad \text{Equação 5}$$

As diferentes quantidades de componentes que influenciam a energia livre de Gibbs de mistura em sistema são definidos pela relação

$$\Delta G = \overline{\Delta G} \sum n_j = \overline{\Delta G} \sum n_j N_j \quad \text{Equação 6}$$

ΔG descreve a energia livre de Gibbs de todo o sistema e $\overline{\Delta G}$ vale para um mol do segmento. Em uma solução de dois ou mais componentes, compostos de diferentes tamanho de segmentos, a energia livre de Gibbs será modificada e um termo combinatório, será adicionada para descrever o comportamento da mistura e será dada por

$$\overline{\Delta G}^{\text{comb}} = -T \overline{\Delta S}^{\text{comb}} = RT \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right) \quad \text{Equação 7}$$

A contribuição não ideal da mistura real será considerada como sendo a energia residual da energia livre de Gibbs de mistura $\overline{\Delta G}^{\text{R}}$, assim o valor total do segmento molar da energia livre de Gibbs de mistura de todo o sistema será dado por

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^{\text{comb}} + \overline{\Delta G}^{\text{R}} \quad \text{Equação 8}$$

Na representação matemática para o cálculo da energia residual livre de Gibbs o parâmetro de interação de Flory-Huggins χ será introduzido, porém o valor resulta do contato entre duas substâncias 1 e 2.

$$\overline{\Delta G}^{\text{R}} = RT \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \text{Equação 9}$$

Se os valores dos parâmetros de interação de um sistema binário ou ternário são conhecidos, então é possível calcular a energia livre de Gibbs de mistura pela equação,

$$\frac{\overline{\Delta G}}{RT} = \sum_{i=1}^m \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \chi_{ij} \phi_i \phi_j + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \chi_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k \quad \text{Equação 10}$$

2.2 Mecanismos da Separação de Fases

2.2.1 Dinâmica de Separação de Fases

Os parâmetros de equilíbrio termodinâmico descrevem a tendência de um sistema polímero/solvente à miscibilidade ou à separação de fases, enquanto o estudo da dinâmica de separação de fases permite determinar parâmetros envolvidos no processo, tais como: coeficiente de difusão e o parâmetro de interação termodinâmico também permite prever a morfologia da mistura.

Dependendo da faixa de temperatura ou de composição na região miscível ou imiscível do diagrama, pode ocorrer dois mecanismos distintos que promovem a separação de fases distinta. A primeira denominada de decomposição espinodal (SD) e a segunda de nucleação e crescimento (NG). Na Figura 10, são ilustradas as morfologias geradas por estes dois mecanismos. Em uma fase em que as concentrações poliméricas são pequenas, Figura 10D, a nucleação e o crescimento levam ao aparecimento de aglomerados poliméricos resultando no aparecimento de estrutura não estável, enquanto em uma fase polimérica rica, Figura 10B, na qual existe uma concentração muito grande de polímero na região metaestável resulta em uma morfologia celular mais fechada. Acredita-se que o substrato microporoso de uma membrana assimétrica é originado por uma nucleação e crescimento, que ocorre na fase sol do sistema^{18,19}. Na Figura 10C, observa-se também que a separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal, resulta em uma estrutura regular e altamente interligada, sendo este tipo de estrutura ideal para a formação de uma camada da membrana chamada de “pele”²⁰ bem como para a formação do substrato de membranas assimétricas²¹. As diferentes maneiras que a energia livre de Gibbs da mistura responde a mudanças na composição, é que determina o tipo de mecanismo envolvido na transformação de fases na região metaestável e instável.

A diferença principal entre os dois mecanismos está na direção que as moléculas se movem com as mudanças que ocorrem no gradiente de concentração, esquematicamente mostrado na Figura 10. No mecanismo de nucleação e crescimento, região metaestável 10B, começam a aparecer pequenos núcleos dentro da solução e estes crescem em função do tempo.

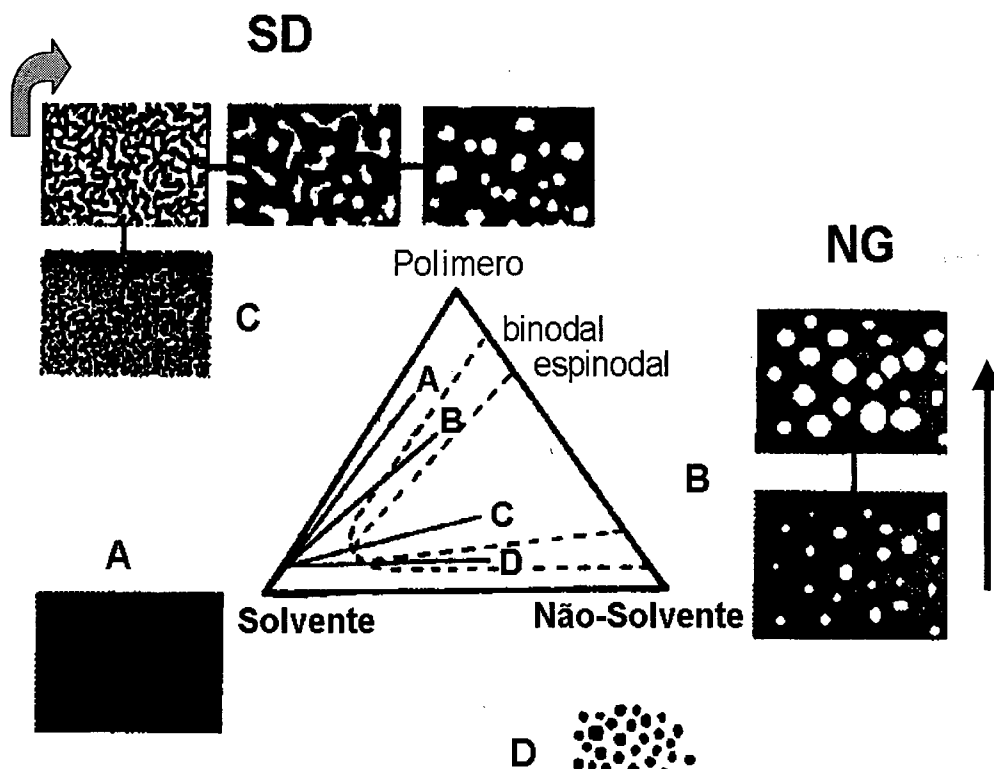


Figura 10: Diagrama dos mecanismos envolvidos na separação de fases

2.3 Cinética de Separação de Fases

2.3.1 Nucleação e Crescimento

Vários estudos feitos sobre as morfologias poliméricas comprovaram que nelas predominam o mecanismo de nucleação e crescimento, mas poucas foram as tentativas na determinação dos parâmetros que governam as taxas envolvidas neste processo. A razão pode ser atribuída, pelo menos em parte, a falta de uma teoria cinética apropriada para sistemas poliméricos. Porém, qualitativamente, pode ser esperado que a taxa de nucleação obedeça a teoria clássica desenvolvida para sistemas com compostos monoatômicos.

Um solução inicialmente estável acima da curva binodal, quando levada para uma condição metaestável, entre a curva binodal e a espinodal, sofre separação de fases pelo mecanismo de Nucleação e Crescimento.

Na região de metaestável, as pequenas flutuações de concentração e conseqüentemente de energia que ocorrem no sistema não são suficientemente fortes para alcançar a energia de ativação, que promove a nucleação dos núcleos e seu crescimento, somente para grandes flutuações na composição é possível

transpor a barreira representada pela energia de ativação, para promover a formação de núcleos e seus crescimentos por processos de difusão atômica. Os trabalhos de Turnbull²² e Christian²³ são recomendados para consulta. A partir desta etapa, a separação continua com o aumento do diâmetro dos núcleos sem que a sua composição seja alterada.

O mecanismo de separação de fases por nucleação e crescimento pode ser estudado por espalhamento de luz. Ao incidir um feixe luminoso sobre a amostra a intensidade do feixe espalhado diminui com o aumento do ângulo de espalhamento, como ilustrado na Figura 11, para o padrão de espalhamento de uma separação de fases do tipo NG. O gráfico mostra que a intensidade de luz espalhada decai monotonicamente com o aumento do ângulo de espalhamento. Para um ângulo fixo, o aumento da intensidade de luz espalhada é dado por:

$$I = k \cdot (t - \tau)^n \quad \text{Equação 11}$$

Em que k é a taxa de crescimento do núcleo, τ é o tempo de início da nucleação. O gráfico de $\log I$ em função de $\log (t - \tau)$ resulta em uma regressão linear, na qual para uma inclinação igual a 3 é sugerido um mecanismo de nucleação heterogênea e igual $n = 4$, para uma nucleação homogênea.

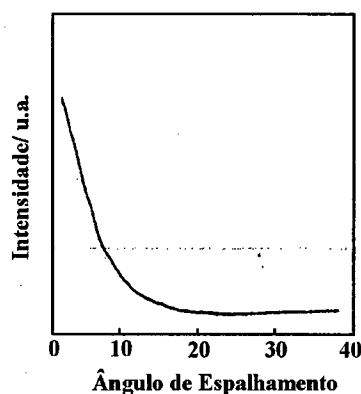
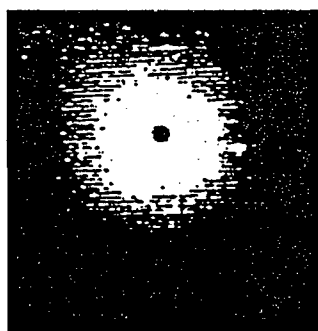


Figura 11: Padrões de espalhamento de luz para o mecanismo de nucleação e crescimento.

2.3.2 Decomposição Espinodal

Quando a solução inicialmente estável é levada rapidamente para uma condição abaixo da curva espinodal (região instável) ocorre a separação de fases espontaneamente pelo mecanismo de decomposição espinodal.

No primeiro momento, o mecanismo de separação de fases por decomposição espinodal é diferente daquele por nucleação e crescimento, e o crescimento dos domínios ocorre a uma taxa constante, somente o tamanho dos núcleos muda com o tempo.

Entretanto, no mecanismo SD, o processo deve ser tratado como um problema de difusão²⁴, no qual se observam três estágios de separação.²⁵ No início, ocorrem flutuações na concentração com uma amplitude crescente no sistema, num estágio intermediário a amplitude aumenta com o tempo e no estágio final ocorre a coalescência das fases. A morfologia observada no sistema durante o estágio inicial é de duas fases contínuas entrelaçadas, podendo evoluir por coalescência para uma morfologia do tipo matriz/domínios dispersos, mas com uma forte ligação entre os domínios.

Decomposição espinodal é uma das poucas transformações para a qual existe uma teoria quantitativa plausível²⁶. A razão para isto é que, todo o processo de decomposição é tratado como um problema puramente de difusão e, além do mais, muitas das características da decomposição, especialmente a morfologia, são descritas por uma solução que se aproxima da equação de difusão. Sendo a mistura inicialmente uniforme em sua composição, uma reação espontânea acontece por um fluxo difusivo devido ao gradiente de concentração, quer dizer, o fluxo será positivo tendo um coeficiente de difusão negativo.

Cahn^{27,28} derivou a equação de difusão que descreve a cinética de decomposição espinodal em misturas binárias isotrópicas. A base deste tratamento teórico é a suposição que a energia livre de Gibbs é uma função da concentração e principalmente do gradiente de concentração. Isto é um reconhecimento do fato de que os gradientes de composição existem nas interfaces dos sistemas em que ocorrem a separação de fases. A aproximação de Cahn é aplicável a sistemas poliméricos isotrópicos, nos quais todo o tratamento tem como base suposições fenomenológicas.

Muitos pesquisadores utilizam medidas de espalhamento de luz com dependência angular para identificar este mecanismo de separação. A teoria linear de Cahn tem sido usada para tratar os dados obtidos. Sendo aplicada somente

nos estágios iniciais da SD e quando a contribuição das vibrações térmicas não forem significativas.

2.3.3 Teoria Linear de Cahn

A teoria de Cahn mostra que quando a luz de um laser incide no sistema durante a SD, cada flutuação de concentração com número de onda "q" contribui para a difração da luz em um ângulo θ :

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Equação 12}$$

Em que λ é o comprimento de onda incidente. Algumas flutuações na concentração são predominantes e contribuem para o aparecimento de um máximo na intensidade de luz espalhada a um determinado ângulo, θ_m , resultando na observação de um halo. Nos primeiros estágios da SD, de acordo com a teoria de Cahn, q não varia, somente a amplitude de cada flutuação de concentração aumenta.

De acordo com a teoria linear de Cahn para SD, o aumento exponencial da intensidade de luz espalhada é descrito por:

$$I(q, t) \propto \exp[2R(q)t] \quad \text{Equação 13}$$

em que I é a intensidade de luz espalhada, t é o tempo decorrido depois de iniciada a SD e R(q) é a taxa de crescimento da amplitude de uma flutuação com um comprimento de onda q. Sendo R (q) descrito por :

$$R(q) = -Mq^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2kq^2 \right) \quad \text{Equação 14}$$

em que M é o coeficiente de mobilidade (considerado positivo), f é a densidade de energia livre de Gibbs, c é a concentração, k é o gradiente de energia devido as contribuições da energia livre de Gibbs ao gradiente de composição, podendo ser também considerado como uma medida das contribuições de energia de superfícies incipientes (tensão superficial) entre regiões que diferem em composição e conseqüentemente seu sinal deve ser positivo. O gráfico do $\ln I$ contra t para um determinado valor de q, nos descreve uma função linear na qual a inclinação angular da reta fornece o valor de R(q).

Seguindo a teoria linear de Cahn, o gráfico linear de $R(q)/q^2$ em função de q^2 quando extrapolado para $q = 0$ fornece o coeficiente de difusão aparente:

$$D_{app} = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \quad \text{Equação 15}$$

$$D_{app} = \lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{R(q)}{q^2} \right] \quad \text{Equação 16}$$

D_{app} expressa o quanto rápido a separação de fases acontece e depende de aspectos termodinâmicos e cinéticos.

Do ponto de vista cinético, considera-se que em uma solução polimérica com um solvente de baixa massa molar ocorre a separação de fases muito mais rapidamente, pois temos um alto valor de D_{app} , do que em uma mistura de dois polímeros, por exemplo, em uma mistura polimérica fundida. Sob o aspecto termodinâmico, a separação de fases acontece mais rapidamente quando as condições termodinâmicas mudam bruscamente e a solução entra na região de duas fases longe da curva espinodal. Para pontos próximos da curva espinodal a separação vai se tornando mais lenta até que $D_{app}=0$. A temperatura espinodal pode ser determinada, encontrando-se a condição para a qual $D_{app}=\theta$.

Uma limitação da teoria linear de Cahn é o fato de não prever evidências experimentais tais como: a) decréscimo de q_m com o tempo e b) desvios do crescimento das flutuações do comportamento exponencial, os quais são notáveis no estágio final da SD. Este é outro motivo pelo qual esta é aplicada somente nos estágios iniciais da SD.

O ângulo de máxima intensidade de luz espalhada ou o número de onda correspondente q_m pode ser diretamente relacionado à média das distância periódica entre as fases contínuas do sistema, "d", através da equação:

$$q_m = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Equação 17}$$

Nos estágios iniciais da separação de fases, observa-se que a intensidade de luz espalhada a um ângulo fixo aumenta exponencialmente com o tempo, como visto na Figura 12, em que se observa a presença de um máximo de intensidade de luz semelhante a um halo de difração, o qual é considerado como impressão digital para uma separação de fases do tipo SD. Que resulta em uma curva de intensidade (I) contra ângulo de espalhamento, (θ) como visto na figura abaixo. Nos estágios finais, o aumento da intensidade se diferencia deste comportamento

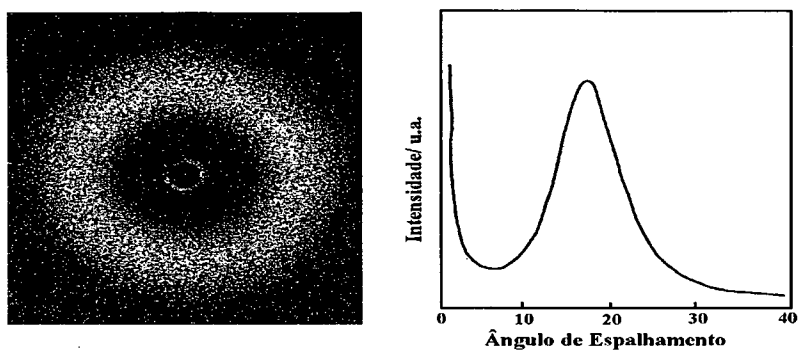


Figura 12: Padrões de espalhamento de luz para decomposição espinodal.

2.4 Formação da Membrana por Inversão de Fases

É de interesse conhecer o processo utilizado para a formação da membrana. Como por exemplo o processo de inversão de fases^{29,30}, pelo qual as membranas obtidas são utilizadas para separação ou limpeza de gases e líquidos nos processos de osmose, ultrafiltração e etc.

A inversão de fases consiste em uma solução polimérica homogênea colocada sobre um suporte na forma de um filme fino. Após o filme ser colocado em contato com um não-solvente ocorre a separação de fases. A interação do filme homogêneo com o não-solvente leva o sistema para uma região de separação de fases, na qual o sistema separa-se nas duas fases: fase sol e gel. A inversão de fases pôde ser induzida por um: via seca ou via úmida³¹⁻³³.

Na inversão de fases via seca, o filme é colocado sobre um porta amostra, independente das condições ambientais, tais como: temperatura, pressão, umidade, etc. Enquanto o solvente da solução evapora, a umidade contida na atmosfera é absorvida pela solução e atua como não-solvente, causando separação de fases. Durante este processo ocorre uma troca entre o solvente e o não-solvente através de um processo de difusão³⁴, o qual é considerado um processo lento devido à baixa quantidade de não-solvente que se encontra na atmosfera e ocorre na camada superior da solução.

A inversão de fases via úmida ocorre quando a solução polimérica é colocada dentro de um banho de coagulação que contendo um não-solvente. Durante o processo de difusão entre solvente/não-solvente na solução, o parâmetro de interação de Flory-Huggins dos componentes influencia no comportamento de fase da solução formadora do filme e diferentes mecanismos de inversão de fases pode atuar na formação da membrana³⁵. Diferentes "profundidades" de penetração nas regiões de separação no diagrama de fases, entre solvente/não-solvente serão obtidos durante o processo, resultando em diferentes tipos de membranas.

Dependendo da interação que ocorre entre os componentes, o sistema pode seguir diversos caminhos para chegar na região de separação de fases. No caso da solução durante o processo de difusão seguir o caminho A da Figura 10, o sistema não irá alcançar a região de separação de fases e a solução será muito concentrada. Nesse caso a membrana não apresentará porosidade. Seguindo o caminho da figura 10 B, o sistema entrará na região metaestável, entre a binodal e a espínodal, e ocorrerá separação de fases através do mecanismo de Nucleação e

Crescimento. Como esta é uma região com alta concentração de polímero, a matriz será formada pela fase gel e os poros pela fase sol. A formação dos poros é lenta e ocorrerá o aparecimento de 'buracos' na membrana. O caminho da figura 10D também conduz a uma separação de fases na região metaestável pelo mecanismo NG. Porém, a matriz será dada pela fase sol e a porosidade pela a fase gel que se encontra em uma quantidade menor. Entretanto, neste caminho não haverá a formação da membrana. Através do caminho da figura 10C, o sistema entra direto na região de instabilidade, abaixo da curva espinodal e ocorre a separação de fases através do mecanismo de decomposição espinodal. A fase sol e gel encontram-se com a mesma proporção, formando uma fase co-continua, Figura 13.



Figura 13: Estrutura co-continua da SD e a distância entre fases "d".

2.5 Teoria do Espalhamento de Luz

Espalhamento de luz é um fenômeno que ocorre sempre que a radiação eletromagnética incide sobre a matéria³⁶. A componente campo elétrico induz na matéria a formação de um momento de dipolo elétrico oscilante, com a mesma frequência e fase da radiação incidente. Este dipolo oscilante, por sua vez, emite radiação em todas as direções³⁷.

Caso o sistema material seja isotrópico, a polarização da radiação incidente é conservada. Se, por outro lado, o sistema for anisotrópico, o momento de dipolo induzido não é paralelo ao vetor campo elétrico da radiação incidente, levando a uma despolarização da radiação espalhada.

A radiação eletromagnética empregada nos experimentos de espalhamento pode ser a própria luz visível, raios-x ou neutrons. Os aspectos teóricos são semelhantes para qualquer destas radiações. No entanto, as informações obtidas e o instrumental empregado diferem de forma considerável.

Neste trabalho serão descritos os aspectos referentes ao espalhamento de luz monocromático (laser), polarizada, com comprimento de onda na região visível do espectro. A Figura 14 mostra de uma maneira esquemática o experimento de espalhamento de luz, os vetores envolvidos e o ângulo de espalhamento, θ .

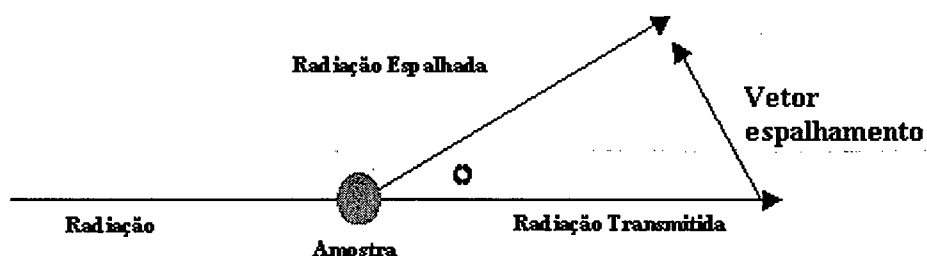


Figura 14: Experimento de espalhamento de luz e vetor espalhamento

O vetor espalhamento q é obtido pela seguinte equação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Equação 18}$$

em que λ_0 é o comprimento de onda, no vácuo, da radiação incidente e θ é o ângulo de espalhamento.

O módulo do vetor espalhamento está relacionado com as dimensões do objeto observável. A Figura 15 ilustra esta relação, sendo L a maior dimensão do objeto. Através da manipulação do valor do vetor de espalhamento é possível

acompanhar desde a luz espalhada por um conjunto de partículas, $qL < 1$, até os segmentos internos de uma macromolécula, $qL > 1$.

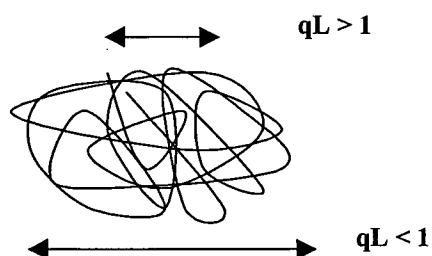


Figura 15: Relação entre o vetor de espalhamento e o tamanho do objeto.

2.6 Espalhamento de Luz Estático

Considerando-se apenas a intensidade média de luz espalhada em uma dada direção, sem levar em conta as flutuações ou distribuições de frequência, tem-se o experimento de espalhamento de luz estático (static Light scattering – SLS) que nas condições $qL < 1$ é capaz de relacionar massa molecular ponderal média (M_w), segundo coeficiente Virial (A_2) e o raio de giração com a intensidade média de luz espalhada. Sendo também possível acompanhar a evolução de processos químicos e físicos em função do tempo ou da temperatura, igualmente na separação de fases.³⁸ Isto permite verificar se o mecanismo de separação de fases acontece por nucleação e crescimento na região metaestável ou decomposição espinodal na região instável.

3 OBJETIVOS DO TRABALHO

A preparação de soluções poliméricas é um dos mais efetivos meios para se produzir novos tipos de membranas. As membranas constituídas por um componente amorfo e outro semi cristalino encontram-se entres os sistemas mais estudados. O objetivo deste trabalho foi estudar e determinar os parâmetros físico-químicos e as características gerais relacionadas com a separação de fases em sistemas ternários e quaternário formado de poli(metil metacrilato) (**PMMA**) poli(óxido de etileno) (**PEO**), água (**H₂O**) e tetraidro furano (**THF**).

3.1 Objetivos Específicos

1. obtenção do diagrama de fases para sistemas ternários através de medidas de turbidez;
2. identificação da região de uma ou de duas fases do diagrama ternário;
3. identificação dos mecanismos de separação de fases por espalhamento de luz ;
4. determinação da pressão parcial de vapor do solvente por cromatografia gasosa;
5. cálculo dos parâmetros de interação de Flory-Huggins;
6. obtenção do diagrama de fases ternário teórico para os sistemas estudados;
7. caracterização da morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

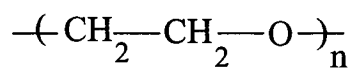
3.2 Componentes

Os componentes utilizados foram:

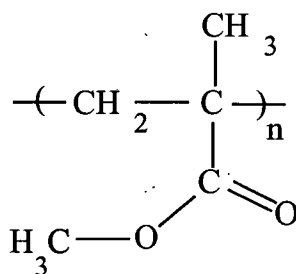
PEO, polímero semicristalino, com massa molar 35.000 g/mol produzido pela firma Aldrich e **PMMA**, polímero amorfo, com massa molar 120.000 g/mol produzido pela firma Röhm GmbH. Estes polímeros foram utilizados sem purificação adicional.

As fórmulas estruturais das unidades monoméricas são representadas a seguir:

PEO



PMMA



4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Diagrama de Fases

As regiões de miscibilidade e de separação de fases, induzida por mudança na concentração da solução ternária polímero/solvente/não-solvente, são apresentadas em um diagrama de fases ternário, Figura 9. A partir desse diagrama será discutido os aspectos relacionados com a separação de fases.

Os diagramas são de grande interesse na formação de membranas, pois o efeito da temperatura e a conseqüente mudança das regiões de separação de fases, observados por intermédio do diagrama, ajudam na determinação da estrutura das membranas³⁹⁻⁴². Por isso, um detalhado conhecimento de um diagrama ternário descreve, no equilíbrio, os mecanismos de separação de fases. Valendo-se também da teoria de Flory-Huggins, é possível predizer, no equilíbrio, o comportamento de um sistema binário formado por polímero/solvente.

O diagrama de fases ternário foi obtido através da variação na concentração de um dos componentes e a observação do aumento da turbidez (opacidade) do sistema, que indicou o início do processo de separação de fases. A titulação turbimétrica foi o procedimento experimental para a determinação das frações dos componentes nas fases homogênea ou heterogênea.

Observando-se a região de separação de fases, obteve-se as curvas de ponto de névoa, o limites de solubilidade/separação de fase do sistema envolvendo polímeros/solvente/não-solvente. O procedimento consistiu em preparar uma série de amostras com diferentes composições, próximas a região de separação de fases do sistema e variar a composição de cada amostra, pela adição de um dos componentes, até ocorrer o aparecimento da primeira turbidez do sistema, indicando o início do processo de separação de fases. A turbidez foi quantificada através de um detector ótico. A Figura 16 mostra o esquema do sistema ótico, com o dispositivo "laser" e o medidor de intensidade ótica utilizado na determinação do ponto de névoa.

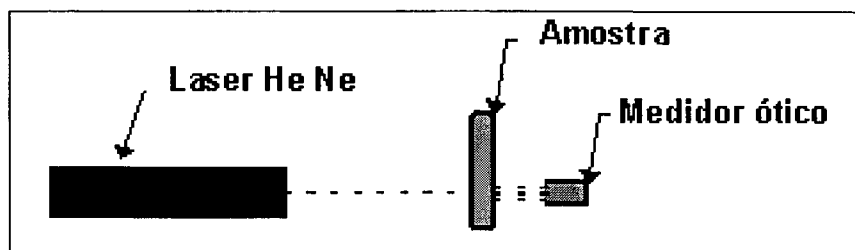


Figura 16: Esquema do procedimento utilizado para a determinação da turbidez.

A partir da concentração na qual foi observado o início de turbidez, pode ser obtida a curva binodal, ou seja, a curva limite entre as fases homogêneas e heterogênea - curva de névoa. Esta curva pode apresentar diferente forma, dependendo da massa molar do polímero, das concentrações dos componentes ou da temperatura.

Durante a obtenção dos pontos da curva de névoa, preparou-se inicialmente uma solução ternária polímero/solvente/não-solvente. Após a homogeneização adicionou-se o não-solvente à solução translúcida (no caso H_2O) até que a solução ficasse turva, sendo considerado um decaimento de 50% da intensidade observada em relação ao valor da intensidade inicial. Em seguida, efetuou-se a adição do solvente (THF), retornando o sistema à região de uma única fase, sendo considerado miscível o ponto no qual o medidor ótico registrou a intensidade inicial. Repetiu-se todo o processo de adição de não-solvente e/ou solvente até a obtenção de pontos que permitissem obter a curva binodal. Para determinação dos pontos sobre a curva polímero/não solvente do diagrama ternário, ponto de intumescimento e possível dissolução do polímero no não-solvente, filmes do polímero previamente mantidos em estufa a vácuo durante 24 horas, foram pesados e imersos no não-solvente. A diferentes intervalos de 12 horas os filmes foram retirados do não-solvente, pesadas e avaliado a variação de massa, até peso constante. Com a eliminação do solvente deste filme numa estufa a vácuo foi obtido o peso inicial de polímero, indicando que ocorreu apenas um intumescimento, sem dissolução do polímero em não-solvente. Através do balanço de massa é possível determinar a concentração dos componentes neste ponto de intumescimento.

O ponto de coexistência, no qual a curva binodal encontra-se com a espinodal, ponto crítico, foi obtido experimentalmente pela relação dos volumes das fases sol e gel. Na obtenção do ponto crítico, preparou-se diversas soluções dentro da região de separação de fases próximas da curva binodal e deixadas,

visando ocorrer a separação de fases, dentro de um frasco hermeticamente vedado para evitar a perda de massa. Para uma completa separação de fase e estabilidade do processo de separação de fases cada amostra foi submetida a uma força centrífuga de 3.000 RPM, com temperatura de 25°C durante um período de 24 horas. Após a separação da fases, determinou-se os volumes das regiões sol (predomina o solvente) e da gel (predomina o polímero). A razão entre estas duas diferentes fases foi colocada em um gráfico do $\log(V^{Sol}/V^{Gel})$ em função da concentração. A regressão linear dos diferentes pares ordenados resultou a melhor reta, cujo valor correspondente a volumes iguais ($\log 1 = 0$) fornece a concentração crítica.

4.2 Mecanismos de Separação de Fases

Os mecanismos de separação de fases nas regiões metaestável e instável são diferentes. Dependendo da cinética de formação da fases, pode formar uma membrana com características diferentes.

Dois diferentes métodos permitem estudar a cinética de separação de fases. A microscopia fornece informações sobre a morfologia do sistema, dimensões médias das partículas das fases segregadas e a distribuição do tamanho de partículas nos diferentes estágios do processo. O método de espalhamento de luz^{43,44} e espalhamento de raios-x.⁴⁵ fornecem uma indicação média em um certo volume do sistema.

Neste trabalho, foi usada a técnica de espalhamento de luz para se observar o mecanismo de separação de fases. A Figura 17 mostra o esquema do equipamento utilizado que consiste em um laser de He-Ne de comprimento de onda de 633 nm, uma rede de fotodiodos composto por 1024 diodos ligados em série e controlados por um computador. A amostra foi colocada sobre uma placa de vidro entre o laser e a rede de fotodiodos e a espessura da amostra controlada através de espaçadores alinhados, lateralmente, em relação à amostra.

As amostras foram preparadas em diversas concentrações de polímero na mistura solvente, na região de miscibilidade dos componentes e próximas à região de separação de fases. Ao obter a solução homogênea as amostras foram colocadas sobre a placa de vidro entre os espaçadores e deixadas evaporar, ou imersas em um banho coagulante de não-solvente. O processo de separação de fases foi acompanhado por espalhamento de luz.

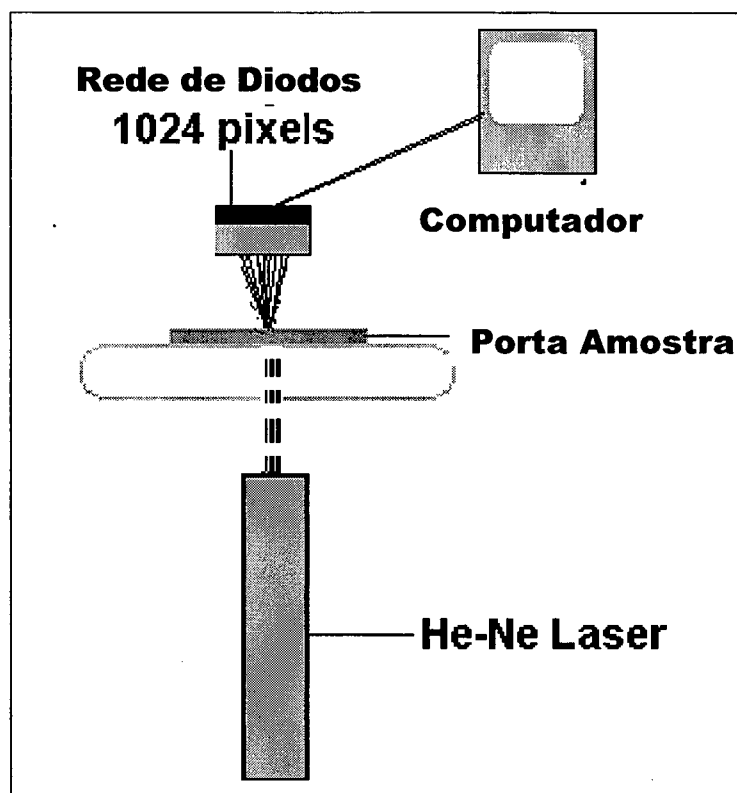


Figura 17: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de espalhamento de luz.

4.3 Pressão de Vapor

A determinação dos valores do parâmetro de interação para sistemas poliméricos, através da técnica de pressão de vapor, normalmente exige uma combinação de experimentos. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC 14A, Kioto, Japão) acoplado a um "Head Space" Sampler (Dani HSS 8650, Milan, Itália), utilizando-se uma coluna 80/120 Carbopack B/3%SP-1500. Os sinais elétricos são registrados em um integrador (Shimadzu Chromatopac C-R6A) como visto no diagrama da Figura 18.

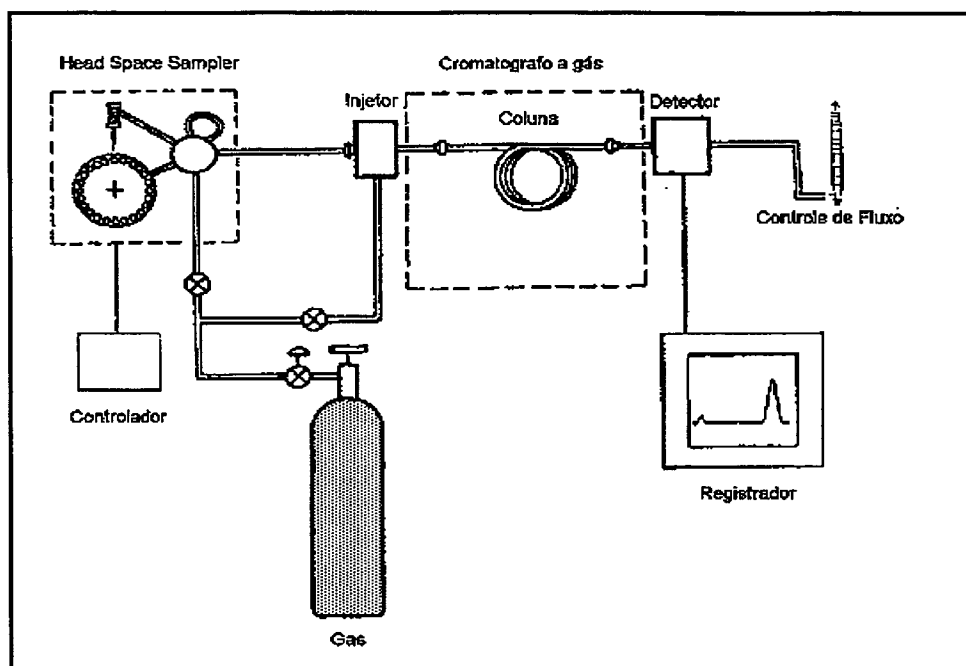


Figura 18: Esquema do cromatógrafo com o sistema "Head Space"

Após a obtenção do equilíbrio da pressão de vapor polímero/solvente em determinada temperatura, uma alíquota da amostra, 25 μL de gás, foi injetada no cromatógrafo gasoso. O "Head Space" automatiza este experimento, pois não há necessidade de se mover a amostra gasosa, que é injetada diretamente da amostra para a coluna através de válvulas que se abrem e fecham automaticamente, o que facilita a obtenção dos resultados.^{46,47} Os dados obtidos no Head Space mostram que este novo método de análise fornece medidas rápidas e precisas da pressão de vapor dos componentes na mistura, o que facilita o cálculo do parâmetro de interação.

As medidas de pressão de vapor em diferentes concentrações de polímeros foram realizadas através do cromatógrafo gasoso acoplado ao sistema "Head Space", indicado na Figura 18. Amostras contendo 2,5 mL de solução solvente/solvente ou polímero/solvente foram preparadas e ficaram hermeticamente vedadas em um frasco, para evitar perda de massa e as amostras foram mantidas sob agitação durante 30 dias, à temperatura ambiente, de modo a se obter o equilíbrio líquido-vapor. Após este período, foram realizadas as medidas da pressão de vapor do solvente em diferentes concentrações de polímero e à diferentes temperaturas.

Entre as amostras foram colocados frascos contendo os solventes puros e também frascos vazios, chamados de amostra "cega", com o objetivo de medir a umidade relativa do ambiente.

A determinação da pressão de vapor permite a separação entre os componentes da solução estabelecidas através dos diferentes picos dos componentes voláteis. Usando-se os valores das pressões parciais dos componentes e a equação da energia livre de Gibbs de mistura, obteve-se os valores para o parâmetro de interação de Flory-Huggins, (χ) entre o solvente e o polímero.

4.4 Obtenção Teórica do Diagrama de Fases

4.4.1 Energia Livre de Gibbs de Mistura

A possibilidade de se predizer e simular o diagrama de fases de um sistema ternário é objeto de estudo e ganha grande importância prática no processo de formação de membranas poliméricas. Na determinação do diagrama ternário teórico, devemos incluir linhas de amarração que descrevem a curva binodal, a curva espinodal e o ponto crítico. Utiliza-se um método semi-empírico, no qual, a partir dos parâmetros de interação de Flory-Huggins em função da concentração e da energia livre de Gibbs, obtêm-se as regiões miscíveis e imiscíveis do diagrama, sem necessidade de se conhecer o potencial químico, o que facilita o cálculo dos diagramas em misturas que envolvem três ou mais componentes⁴⁸⁻⁵².

Utilizando-se a equação 10, que relaciona a fração volumétrica dos segmentos dos componentes e o parâmetro de interação entre os componentes, obtidos mediante a técnica de cromatografia gasosa, conseguiu-se o diagrama de fases teórico.

4.4.2 Sistema Binário Polímero/Solvente

O princípio deste método pode ser observado na Figura 19, na qual o gráfico ΔG em função da fração volumétrica (ϕ), foi obtido para um sistema binário a uma determinada temperatura e pressão. Nas concentrações que se localizam próximas aos componentes puros, o sistema é estável. No meio encontra-se uma região de instabilidade, onde ocorre a separação de fases espontaneamente. Entre a região estável e instável encontram-se uma região de metaestabilidade, na qual o sistema deve primeiro vencer uma barreira de energia para que possa ocorrer a

separação de fases. Com a ajuda da equação 10 e o conhecimento dos parâmetros de interação dos componentes para o sistema binário (χ_{ij}) e ternário (χ_{ijk}), obteve-se o valor da energia livre de Gibbs de mistura em todas as concentrações, e foi possível calcular as regiões de fase.

Na obtenção das linhas de amarração e, em consequência, a curva binodal, escolheu-se uma concentração inicial $\phi^{o.a.}$, dentro da região de duas fases. A partir deste momento, o programa de simulação varia a posição e o comprimento das linhas de amarração (linha tracejada (- - -) na Figura 19) no interior da região de duas fases obtendo todas as possíveis combinações de concentrações ϕ_i . A variação de concentração ocorre até o momento em que o valor da energia livre de Gibbs de mistura seja mínimo ($\Delta G^{o.a.}$, representada por um losango cheio(◆)), valor constante e predeterminado. Na condição de energia mínima, obteve-se a fração volumétrica ϕ_i dos dois componentes e a cotangente, na qual os extremos da reta localizam-se sobre a binodal.

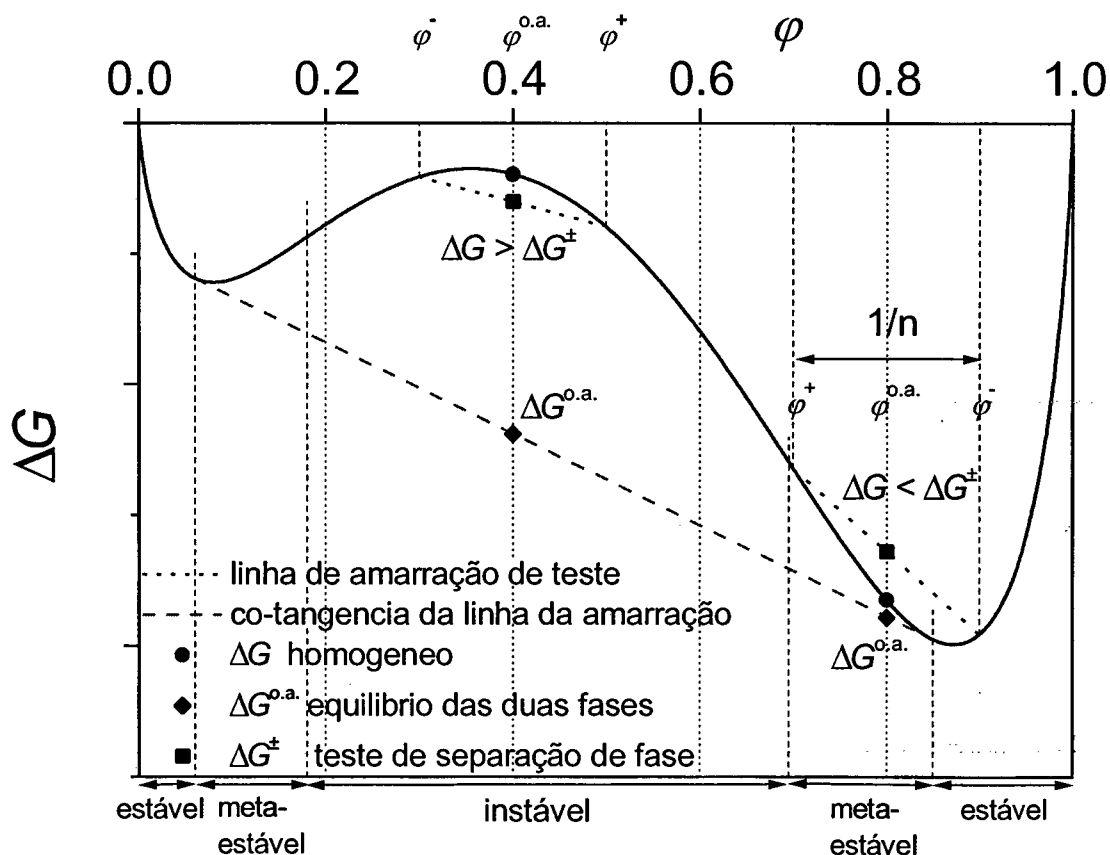


Figura 19: Gráfico de ΔG contra fração volumétrica para o cálculo do diagrama de fases

Para o cálculo da região espinodal, o programa de simulação usa o procedimento chamado de "teste da linha de amarração" (linha pontilhada do gráfico (. . .)) sobre uma composição inicial total, $\phi^{o.a}$, ao longo da curva de variação de energia livre de Gibbs (ΔG). O teste de separação consiste em dividir o eixo de concentração em "n" pedaços e a partir da composição $\phi^{o.a}$ o sistema descreve as duas regiões de separação de fases hipotéticas, com uma composição ϕ^+ e ϕ^- , próximas da composição inicial, ocupando o mesmo volume e com uma diferença de concentração de $1/n$.

Os valores da energia livre de Gibbs de mistura nas duas regiões de separação de fases obedece a equação $\overline{\Delta G^\pm} = (1-\phi)\overline{\Delta G^+} + \phi\overline{\Delta G^-}$, na qual os valores de energia livre de Gibbs ΔG^\pm (representado por um quadrado cheio (■)) são comparados com os valores encontrados no sistema homogêneo ΔG (representado por um círculo cheio (●)). Se os valores forem menores do que na região de separação de fases, por exemplo, para $\phi = 0,4$, o sistema encontra-se em uma região de instabilidade e separa-se espontaneamente sem precisar vencer a barreira de energia. Neste caso, o sistema se encontra na região instável. Em $\phi = 0,8$ o valor de ΔG é menor do que o valor para a separação de fases ΔG^\pm . Assim, podemos afirmar que o sistema encontra-se em uma condição metaestável. Para determinar o ponto crítico utiliza-se o teste da linha de amarração, passando uma tangente entre os pontos da curva espinodal.

4.4.3 Sistema Polímero/Solvente/Não-Solvente

No cálculo de sistemas binários a concentração ϕ_i varia linearmente de acordo com $\phi_1 + \phi_2 = 1$ a cada interação. No cálculo de sistemas ternários, a fração volumétrica dos componentes varia em "patamares" e para o caso do quaternário em "volume". Para o sistema ternário, os pontos no interior de um diagrama são divididos em $\frac{(n-2)(n-1)}{2}$ segmentos, nos quais as linhas de amarração, no interior do diagrama de fases triangular, devem girar em função do ângulo para que o valor mínimo possa ser encontrado. Com isto, o valor inicial da fração volumétrica modifica-se e obtêm-se as duas fases de acordo com a relação:

$$\phi_i^I = \phi_i + \Delta\phi_i, \quad \phi_i^{II} = \phi_i - \Delta\phi_i, \quad i = A, B, C \quad \text{Equação 19}$$

$$\Delta\varphi_A = -\text{sen}\left(\frac{\pi}{3} + \alpha\right) \frac{0.5}{n} \quad \text{Equação 20}$$

$$\Delta\varphi_B = \text{sen}(\alpha) \frac{0.5}{n} \quad \text{Equação 21}$$

$$\Delta\varphi_C = \text{sen}\left(\frac{\pi}{3} - \alpha\right) \frac{0.5}{n} \quad \text{Equação 22}$$

O ângulo α descreve a forma com que as linhas de amarração giram e durante o processo de interação, o ângulo α deve variar até que o valor da energia livre de Gibbs de mistura seja mínimo. Através da determinação do valor correto do ângulo α é possível encontrar o valor do ponto crítico, que se encontra perpendicular às linhas de amarração; já os valores da espinodal ficam em paralelo com as linhas de amarração.

4.5 Formação da Membrana por Inversão de Fases

Dependendo do processo de inversão de fase^{53,54}, pelo qual as membranas são obtidas, estas serão utilizadas na separação ou limpeza de gases e líquidos, nos processos de osmose, ultrafiltração e diálise.

Nesta tese, as soluções homogêneas poliméricas foram obtidas, tendo por base os diagramas de fases ternários conseguidos experimentalmente. Preparou-se diversas soluções ternárias ou quaternárias, homogêneas e estando próximas à curva binodal. As amostras foram colocadas sobre um vidro contendo espaçadores de 0,7 mm. Sendo então, induzida a separação de fases através por via seca e/ou via úmida.

Pelo método via seca, a indução da separação de fases foi realizada pela evaporação do solvente à temperatura ambiente. Após a evaporação dos componentes voláteis, obteve-se um filme polimérico com baixa resistência mecânica.

No método via úmida, a separação foi alcançada quando a solução foi colocada dentro de um banho coagulante, utilizou-se uma mistura de THF/H₂O como não-solvente, a qual não apresentou bons resultados, pois ocorrem mudanças nas concentrações locais e a solução não forma um filme polimérico resistente. Trocou-se então, o banho não coagulante por hexano como não-solvente, devido a ele não ser solvente para nenhum dos polímeros. As soluções

foram colocadas sobre um suporte e imersas no banho coagulante de hexano, resultando num filme de boa resistência mecânica e homogêneo.

4.6 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica se utiliza de elétrons para formar uma imagem da superfície da amostra a ser examinada, dando uma resolução maior com grande profundidade de campo o que permite a observação da amostra em três dimensões⁵⁵.

A microscopia eletrônica de varredura (**MEV**) é muito utilizada no estudo da morfologia de polímeros⁵⁶⁻⁵⁸. Em filmes poliméricos, a microestrutura interna e a superfície da amostra são observadas em micrografias com grande resolução na imagem, o que permitem observar o aparecimento de domínios e a porosidade nos filmes.

As micrografias foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30. As amostras para a análise por MEV foram fraturadas em nitrogênio líquido, com o objetivo de evitar a mobilidade das cadeias, o que distorce as estruturas da superfície de fratura. As amostras foram metalizadas (metalizador modelo P-S2 Diode Sputtering System fabricado pela Internacional Scientific Instruments) com uma fina camada de ouro.

4.7 Análise de DSC

Calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica que permite estudar as transformações que ocorrem no polímero quando aquecido, ou seja, avaliar as transições térmicas. Por exemplo, mudanças térmicas que ocorrem em um polímero semicristalino^{59,60} devido ao aquecimento são a fusão, transição vítrea e a cristalização.

A temperatura na qual a substância perde a sua orientação molecular e as cadeias começam a ter um maior grau de liberdade, mudando da sua fase de sólida para líquida é chamada de temperatura de fusão (T_f). A fusão é uma transição endotérmica. Figura 20.

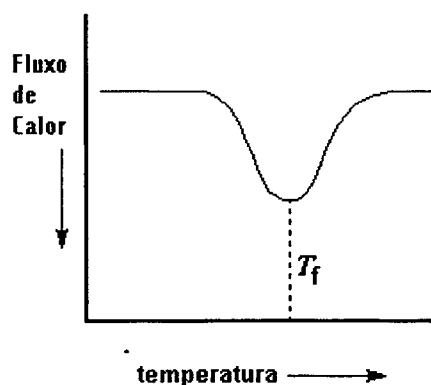


Figura 20: Termograma de DSC para a Temperatura de Fusão.

Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), o movimento das cadeias e outros movimentos moleculares locais ficam bastante reduzidos. Ao aquecer o polímero ocorrem mudanças no volume específico da substância em função da temperatura, o que resulta em um aumento na mobilidade das cadeias. A Figura 21 mostra a curva de DSC, a qual é descrita por ter uma transição de segunda ordem.

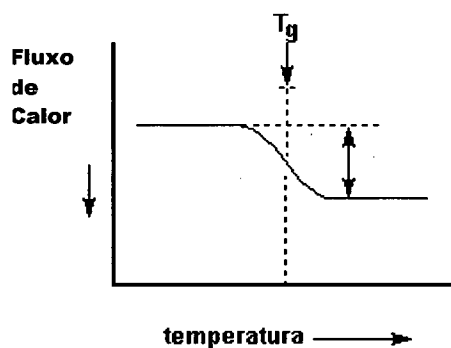


Figura 21: Termograma de DSC da Transição Vítrea.

A Calorimetria Diferencial de Varredura, consiste em um aquecimento simultâneo da referência e da amostra na condição de um aumento linear de temperatura em função do tempo. A técnica foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão e transição vítrea e caracterizar a miscibilidade das membranas poliméricas, pois a presença de um único valor de T_g caracteriza o sistema como miscível^{61,62}. O sistema é considerado imiscível quando não ocorre variação dos valores de T_g e T_f dos componentes puros nas membranas nas diferentes composições.

A correlação teórica entre miscibilidade e temperatura de transição vítrea em membranas poliméricas é feita pela equação de Fox⁶³, equação 23. Através desta correlaciona-se os valores experimentais e teóricos, sendo esta uma das técnicas usadas para se observar a existência ou não de miscibilidade entre os componentes de uma membrana.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Equação 23}$$

em que T_g é a temperatura de transição vítrea da membrana, W_1 e W_2 são frações em massa dos componentes puros 1 e 2 da membrana e T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea dos componentes 1 e 2, respectivamente.

Foi utilizado uma célula DSC-50, modelo Shimadzu, acoplado a um controlador para programação das rampas de aquecimento e para processamento de dados. Todas as amostras foram condicionadas em placas de alumínio e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/mim.

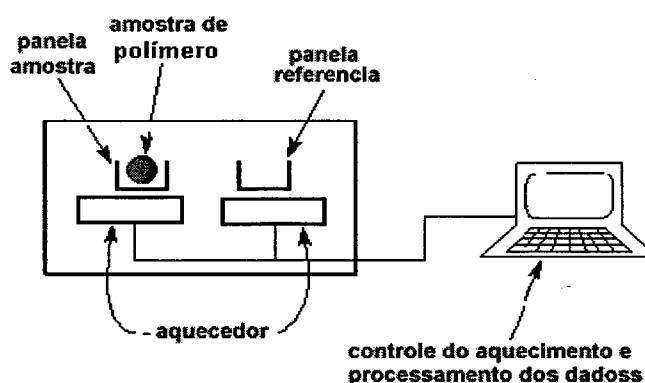


Figura 22: Diagrama esquemático do equipamento de D.S.C.

4.8 Medidas de Fluxo

Através das medidas de fluxo caracteriza-se a capacidade da membrana de atuar como barreira para determinadas moléculas de interesse.

Os experimentos de fluxo foram realizados usando o equipamento mostrado na Figura 23, no qual as membranas foram fixadas com anéis de borracha e colocadas dentro de um cilindro de alta pressão. O gás é forçado a atravessar a membrana. A entrada de gás é controlada por um manômetro na entrada do sistema. O fluxo é determinado a diferentes pressões pela medida do volume de gás que atravessa a membrana em função do tempo.

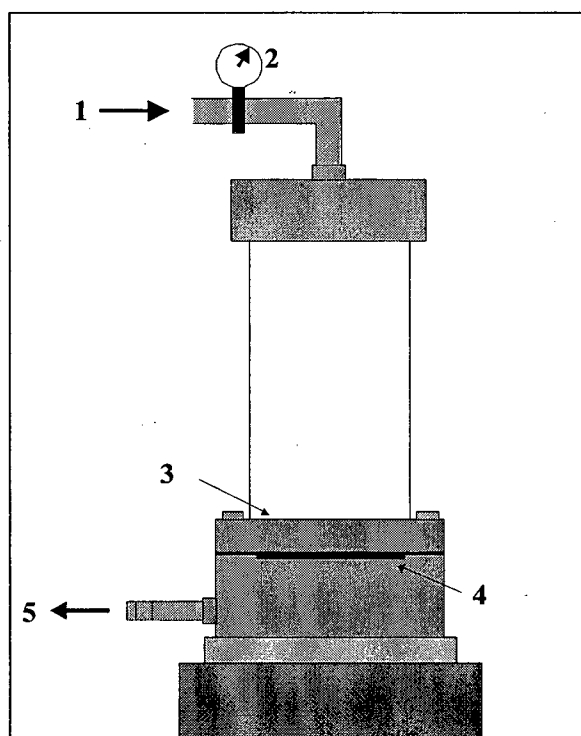


Figura 23: Diagrama do sistema de medida de fluxo - 1: entrada de gás 2: manômetro 3: tampa para proteção da membrana 4: tampa para o suporte da membrana 5: saída de gás, que se encontra a pressão atmosférica.

5 RESULTADOS

5.1 Determinação do Sistema Ternário

PMMA e PEO vem despertando a cada dia que passa um maior interesse, principalmente, na fabricação de membranas. As pesquisas desenvolvidas concentram-se na interação dos polímeros na presença de solventes e não-solventes^{64,65}.

Os diagramas de fases dos sistemas ternários PEO/H₂O/THF e PMMA/THF/H₂O foram obtidos experimentalmente através de medidas de turbidez. O ponto de intumescimento do sistema PMMA/H₂O/THF foi alcançado por meio do ganho de massa do filme de polímero em presença do não-solvente (THF). Para o sistema PMMA/THF/H₂O o ponto de coexistência entre a curva binodal e espinodal (chamado de ponto crítico) foi obtido da separação de fases, relacionando-se os volumes da fase sol e gel em função da concentração do polímero. Para o sistema PEO/H₂O/THF não foi possível encontrar o ponto crítico devido ao comportamento do sistema. Estes dados permitiram avaliar as condições de preparação de membranas de PMMA/PEO.

5.1.1 Diagrama de Fases do Sistema PEO/H₂O/THF

O poli(óxido de etileno) (PEO) é solúvel em todas as concentrações de H₂O e pouco solúvel em THF, sendo que a solubilidade é dependente da temperatura e da concentração. A Figura 24 mostra os resultados experimentais do sistema PEO/H₂O/THF conseguido através da determinação do ponto de névoa. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente 25°C.

Os triângulos cheios (▲), no diagrama da Figura 24, encontram-se dentro da região de miscibilidade do sistema PEO/H₂O/THF, na qual a solução se apresenta transparente. Os triângulos vazios (▽) correspondem à região de imiscibilidade, descrita como Imiscível I e que se encontra na região onde há o predomínio da fase sol. Nesta região o sistema apresenta-se opaco, com separação de fases entre os componentes. Os círculos cheios (●) indicam uma segunda região de imiscibilidade, descrita como Imiscível II, na qual predomina a fase gel, com elevada viscosidade. Na região do diagrama com alta concentração de THF e baixa quantidade de PEO e água, observou-se uma região de miscibilidade do sistema PEO/H₂O/THF.

Verificou-se durante as medidas, que as regiões de imiscibilidade tendem a diminuir e até mesmo desaparecer com o aumento da temperatura. A temperaturas mais elevadas ocorre a miscibilidade total do sistema e, no caso inverso, para temperaturas abaixo de 25°C ocorre um aumento das regiões de imiscibilidade, onde há determinada temperatura as regiões imiscíveis I e II deverão apresentar uma única região de separação de fases. Estas observações experimentais ratificam que o sistema apresenta uma temperatura de solubilização crítica superior (UCST).

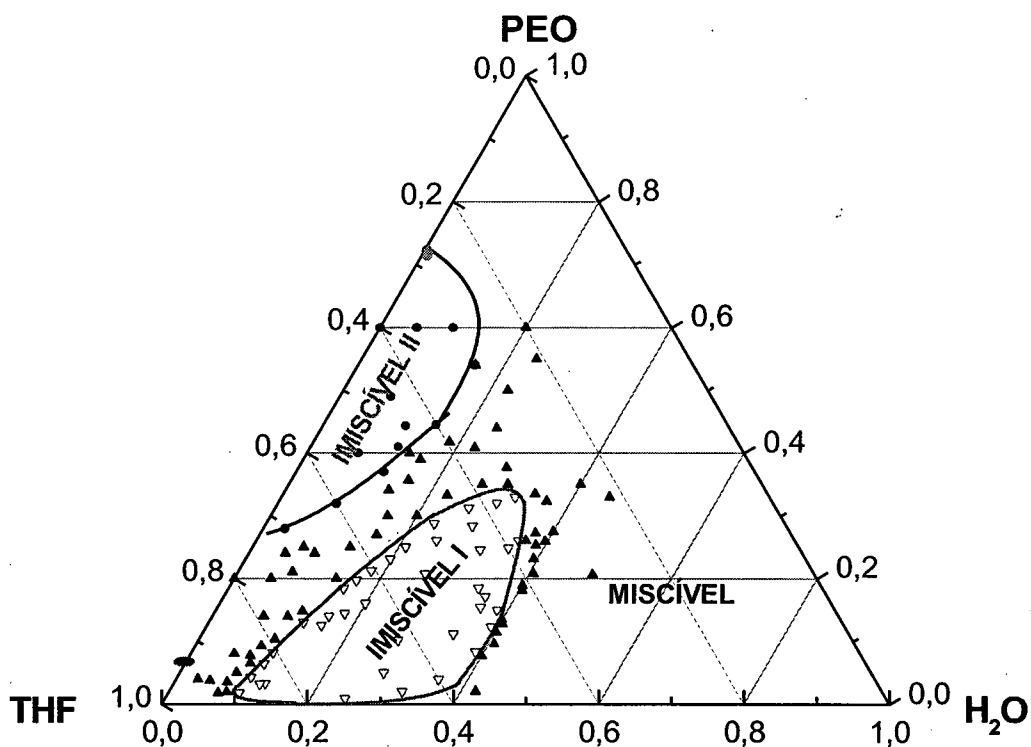


Figura 24: Diagrama ternário experimental do sistema PEO/H₂O/THF obtido à temperatura de 25°C

5.1.2 Diagrama de Fases do Sistema PMMA/THF/H₂O

Poli(metil metacrilato) (PMMA) é solúvel em toda a faixa de composição em tetraidro furano (THF) e apresenta um caráter hidrofóbico em relação à H₂O. Com o objetivo de determinar a ocorrência do intumescimento do polímero em água, um filme de PMMA puro foi deixado em banho durante 60 dias, e após este período, a massa do filme foi pesada e comparada com o valor inicial. Constatou-se que não houve variação na massa do filme de PMMA, indicando que as forças de interação entre as macromoléculas são superiores ao processo de solvatação.

Dependendo da proporção a mistura H₂O/THF solubiliza o PMMA. A Figura 25 mostra os resultados experimentais da curva de separação do sistema PMMA/THF/H₂O conseguido através da determinação do ponto de névoa, sendo as medidas realizadas a temperatura de 25°C. Os quadrados cheios (<) mostram a região de imiscibilidade do sistema, na qual a solução apresenta-se opaca, indicando a ocorrência da separação de fases no sistema.

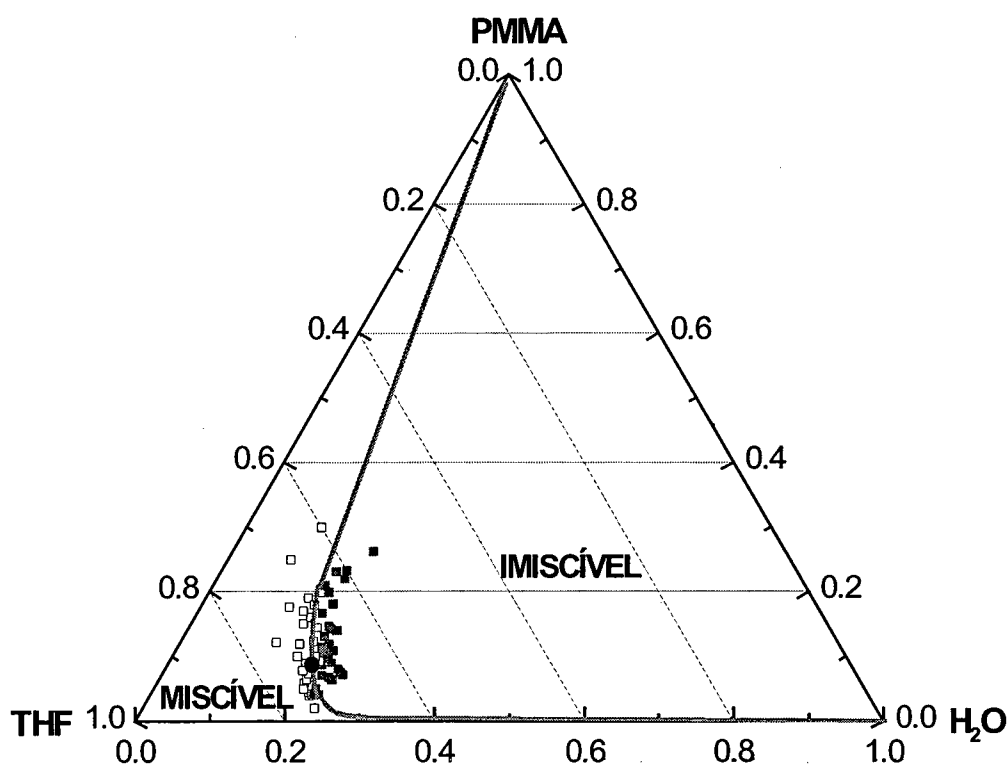


Figura 25: Diagrama do sistema ternário PMMA/THF/H₂O obtido à temperatura de 25°C

Os quadrados vazios representam a região de miscibilidade, que se apresenta homogênea mesmo contendo água na solução. A curva binodal (linha tracejada (---)) foi traçada para delimitar as regiões miscíveis e imiscíveis, e

extrapolada com relação ao ponto de intumescimento do PMMA. O ponto crítico foi determinado pela intersecção da reta, obtida através de regressão linear dos pontos experimentais, com o valor de $\log(V^{Sol}/V^{Gel})$ igual a zero, ou seja, igual volume das duas fases presentes, que para a solução de PMMA em THF correspondeu a concentração de 0,106 de PMMA, Figura 27.

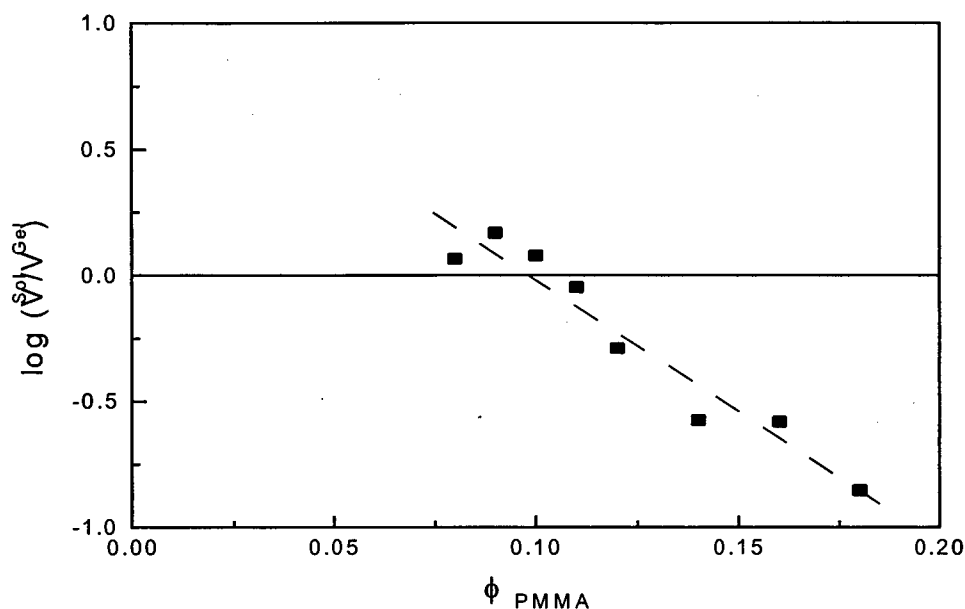


Figura 26: Relação entre o volume da fase sol e gel em função da concentração à temperatura de 25°C.

5.2 Parâmetro de Interação

O comportamento de fase do sistema ternário é baseado em considerações sobre os parâmetros de interação de sistemas binários, os quais descrevem o comportamento das soluções na separação de fases líquido-líquido e auxiliam na obtenção do diagrama de fases teórico. As medidas de pressão de vapor, realizadas para a obtenção dos parâmetros de Flory-Huggins (χ) dos sistemas binários THF/H₂O, PEO/H₂O e PMMA/THF, foram realizadas na Universidade Johannes Gutenberg, em Mainz, Alemanha.

5.2.1 Sistema THF/H₂O

Para a determinação do parâmetro de interação χ entre os dois líquidos solventes THF/H₂O, foram realizadas medidas de pressão de vapor, nas temperaturas de 25, 35 e 40°C. Os resultados obtidos encontram-se em boa concordância com os valores reportados na literatura os quais estão mostrados na Tabela 1, coletados em Chemistry Data Series, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt.^{66,67} que relaciona os valores do parâmetro de interação entre THF/H₂O nas temperaturas de 25 e 50°C e para o caso geral.

Tabela 1 : Valores do parâmetro de interação do sistema THF/Água

$T / ^\circ\text{C}$	χ_{12}
25,0	0,4512
50,0	0,4308
Geral	0,4522

A Figura 27, mostra o gráfico da pressão de vapor reduzida (relação p/p° onde p° corresponde a pressão de vapor do solvente puro) obtidos pela razão das áreas dos picos de cromatogramas correspondentes à água e ao THF, presentes na fase gasosa. Os valores obtidos para o THF são esperados e passíveis de reprodução, apresentando grandes valores de área. Por outro lado os valores da pressão de vapor para a H₂O são sensíveis a pequenas variações no procedimento experimental, razão pela qual, o detector foi usado para medir as mudanças que ocorrem na pressão de vapor do THF.

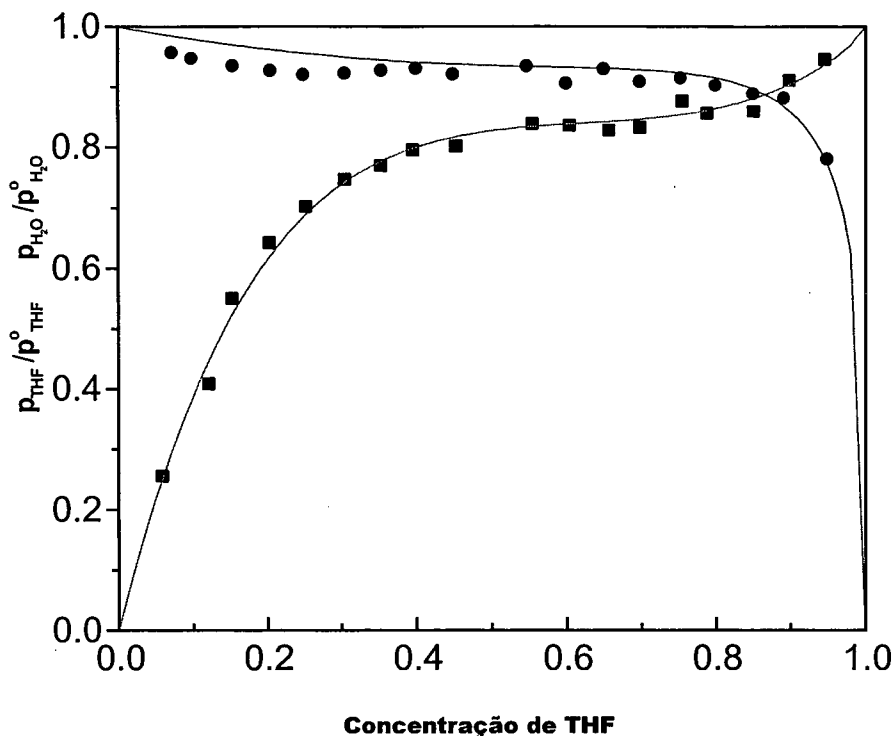


Figura 27: Pressão de vapor reduzida de THF (<) e de H₂O (=) para o sistema binário THF/H₂O.

Na obtenção do parâmetro de interação de Flory -Huggins χ a variação da energia livre de Gibbs de mistura com a razão da pressão de vapor na solução de THF/H₂O em função da concentração de THF na solução. O parâmetro χ depende da concentração do polímero como mostra a Equação 2, sendo a energia livre de Gibbs e a pressão de vapor relacionados pela equação:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad \text{Equação 24}$$

Desprezando pequenas correções da não idealidade do vapor, podemos calcular χ da relação entre as pressões de vapor do solvente puro e da solução a partir da equação:

$$\chi = \frac{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - \ln\phi_1 - \left(1 - \frac{1}{N_2}\right)\phi_2}{\phi_2^2} \quad \text{Equação 25}$$

Na qual ϕ_1 e ϕ_2 são as frações de volume do solvente e do polímero, respectivamente e N_2 o tamanho molecular do segmento do polímero.

No caso dos dados obtidos através da pressão de vapor reduzida, mostrados na Figura 27, observa-se que os valores da pressão de vapor reduzida dependem da concentração entre THF/H₂O, ou seja, existe uma dependência do

parâmetro χ com a concentração de THF. Para se descrever esta dependência utilizou-se a relação de Koningsveld e Kleintjens⁶⁸

$$\chi = \alpha + \frac{\beta(1-\gamma)}{(1-\gamma\phi_2)^2}$$

Equação 26

na qual as constantes α , β e γ descrevem o comportamento do parâmetro de interação de uma solução em uma determinada temperatura. α está relacionado com o parâmetro entrópico do sistema e independe da temperatura, β é um parâmetro dependente da temperatura usado para calcular o parâmetro de interação χ , e γ leva em conta a área da superfície molecular do segmento.

As linhas contínuas na Figura 27 descrevem a relação entre a pressão de vapor reduzida e a concentração de THF. Utilizando-se a relação de Koningsveld e Kleintjens, na qual os valores $\alpha = -0.673674$, $\beta = 4.13075$, $\gamma = 2.94937$ descrevem o comportamento da fases líquido-líquido, obtêm-se o gráfico mostrado na Figura 28, o qual mostra os valores do parâmetro de interação entre THF/H₂O em função da concentração de THF, na temperatura de 25°C. O valor do parâmetro χ encontrado para o sistema THF/H₂O tem o valor de 0.458.

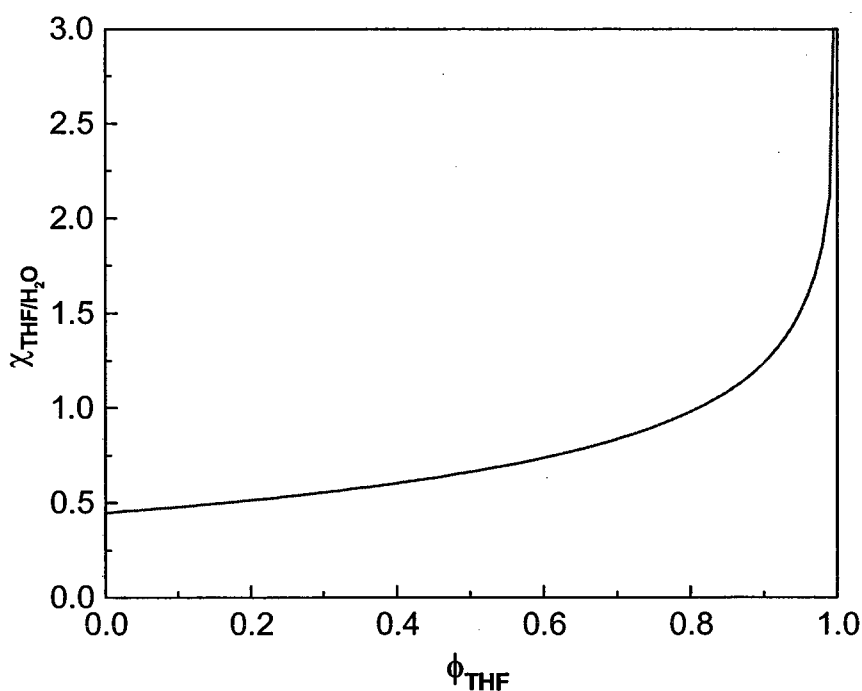


Figura 28: Valores do parâmetro de interação para a mistura THF/H₂O calculado pela equação de Koningsveld e Kleintjens à temperatura de 25°C.

5.2.2 Sistema PEO/H₂O

As amostras do sistema PEO/H₂O, com concentrações superiores a 60% de PEO, mostram pequenos cristais, que mesmo quando deixadas por várias semanas para homogeneizar à temperatura de 50°C, não se dissolveram. Por esta razão, as medidas de pressão de vapor para estas soluções não foram confiáveis e resolvemos desprezá-las. O mesmo procedimento experimental e teórico adotado na obtenção dos dados de pressão de vapor para o sistema THF/H₂O foi utilizado para as medidas do sistema PEO/H₂O. Na Figura 29, observa-se os pontos de pressão de vapor reduzida em função do aumento de concentração de PEO.

As medidas de pressão de vapor foram realizadas nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Os valores do parâmetro de interação χ do sistema PEO/H₂O foram obtidos utilizando-se a equação 26. O valor do parâmetro de interação χ não apresentou uma variação significativa com o aumento da temperatura, Figura 31. O valor de χ para o sistema PEO/H₂O foi 0.493.

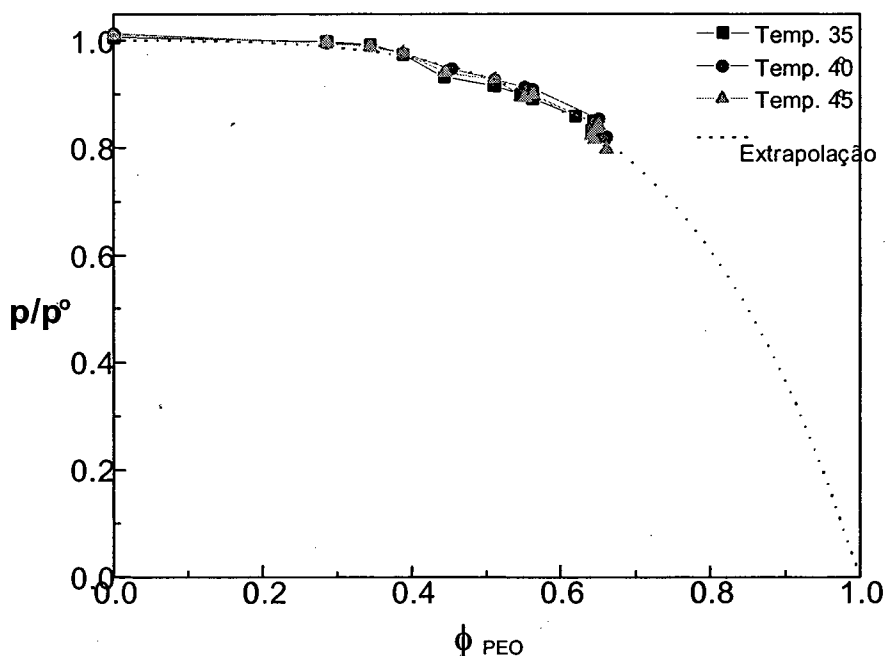


Figura 29: Gráfico de pressão reduzida contra fração de volume PEO

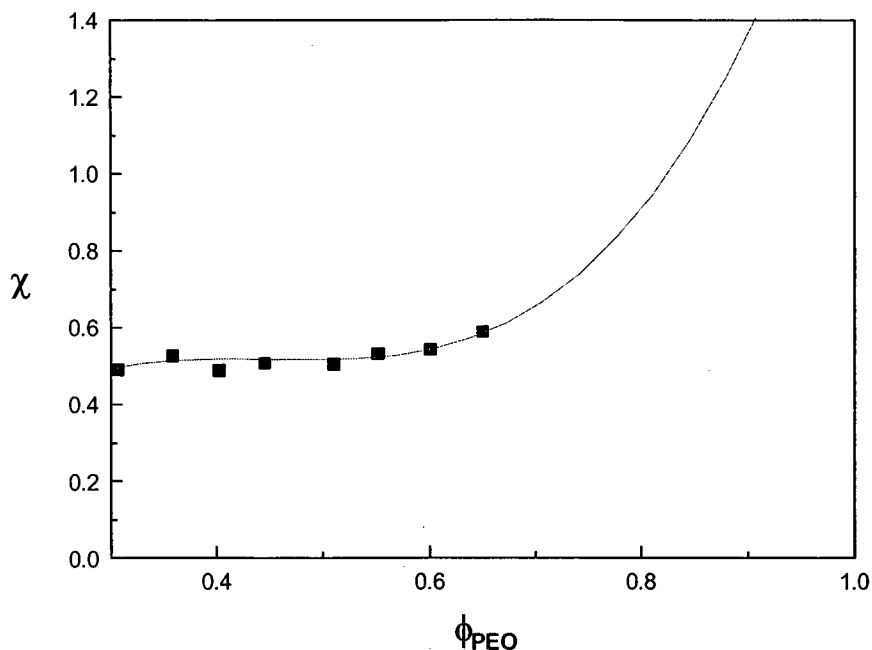


Figura 30: Gráfico do parâmetro de interação contra a concentração do PEO a temperatura de 25°C.

5.2.3 Sistema PMMA/THF

Na Figura 31, observa-se os resultados da pressão de vapor reduzida do sistema binário PMMA/THF em função do aumento da concentração de PMMA. As medidas a três temperaturas diferentes a saber 25, 35 e 45°C. Com o aumento da temperatura verificou-se uma variação significativa nos valores da pressão de vapor reduzida, o que representa uma variação no parâmetro de interação χ com a temperatura. O valor do parâmetro χ foi calculado usando a equação 26. Para as temperatura de 25°C foi encontrado o valor de χ igual a 0.896, enquanto que para as temperaturas de 35 e 45°C, os valores encontrados foram 0.853 e 0.812, respectivamente, indicando que com o aumento da temperatura o χ diminui e a energia livre de Gibbs entre os componentes torna-se maior.

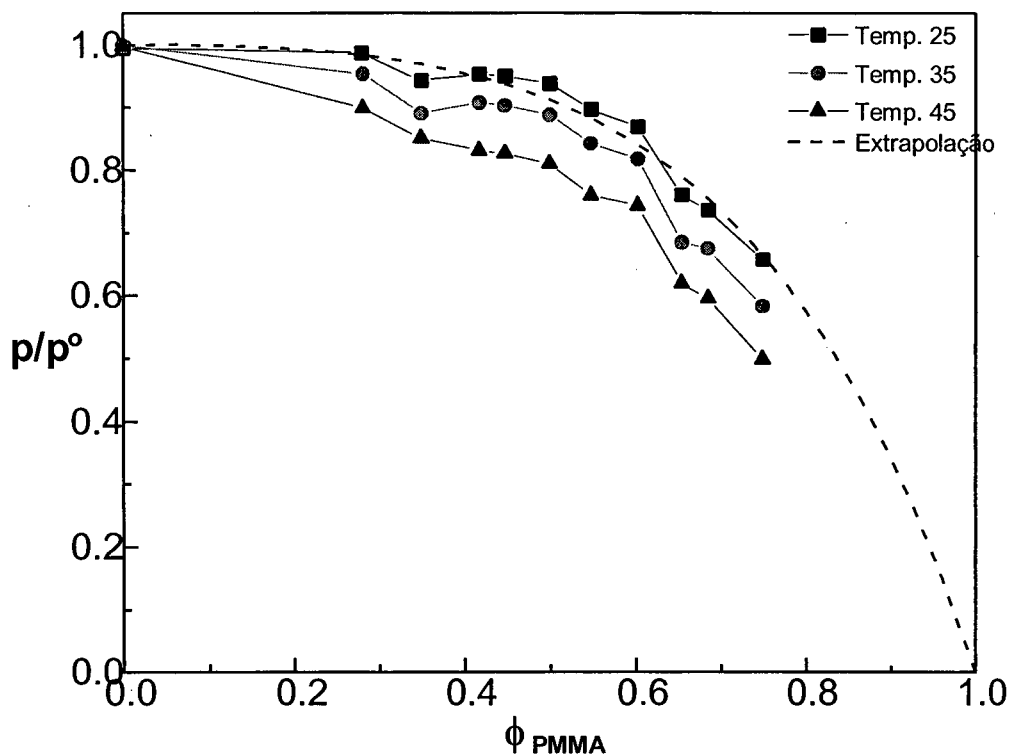


Figura 31: Gráfico de parâmetro de interação contra concentração PMMA

5.3 Diagrama de Fases Ternário Teórico

O diagrama de fases ternário foi calculado pelo método semi-empírico, no qual os valores da energia livre de Gibbs foram obtidos pela relação da pressão de vapor, (equação 24) calculados pela técnica de cromatografia gasosa e de onde foram obtidos os valores do parâmetro de interação de Flory-Huggins χ para os sistemas.

Os valores do parâmetro de interação χ para os sistema binários utilizados no programa foram 0,897 para o PMMA/THF, 0,458 para THF/H₂O e, 2,34⁶⁹ para o sistema PMMA/H₂O retirado da literatura.

No diagrama de fases do sistema ternário PMMA/THF/H₂O, Figura 32, as linhas de amarração mostram a região de separação de fases, a linha pontilhada descreve a curva espinodal, que separa a região metaestável e instável do sistema. A linha contínua descreve a curva binodal obtida experimentalmente através do ponto de névoa. As duas curvas de separação de fases, teórica e experimental, encontram-se em concordância, indicando que o cálculo semi-empírico consegue descrever o comportamento de fase do sistema ternário PMMA/THF/H₂O

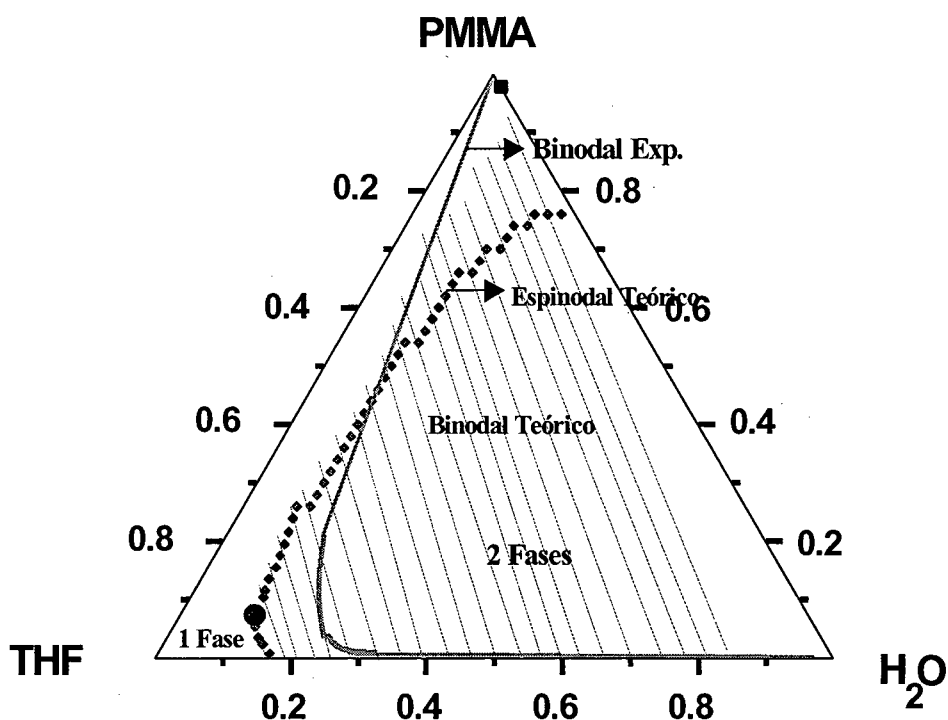


Figura 32: Diagrama PMMA/THF/H₂O obtido por cálculo semi-empírico.

Usando-se o cálculo semi-empírico na descrição do diagrama ternário PEO/H₂O/THF e os parâmetros de interação χ do PEO/H₂O igual a 0.493, H₂O/THF 0.458 e para o PEO/THF, obtido por tentativas de descrição do sistema, o valor de 1.18. Para o sistema PEO/H₂O/THF o cálculo semi-empírico não conseguiu descrever o comportamento de fases. Na Figura 33 são mostradas as regiões de imiscibilidade obtidas teoricamente por meio de pontos e as linhas contínuas as região de separação de fases obtidas experimentalmente.

Fazendo-se uso do cálculo semi-empírico não foi possível, em momento algum, obter os valores da curva espínodal e/ou pontos críticos para as regiões de imiscibilidade.

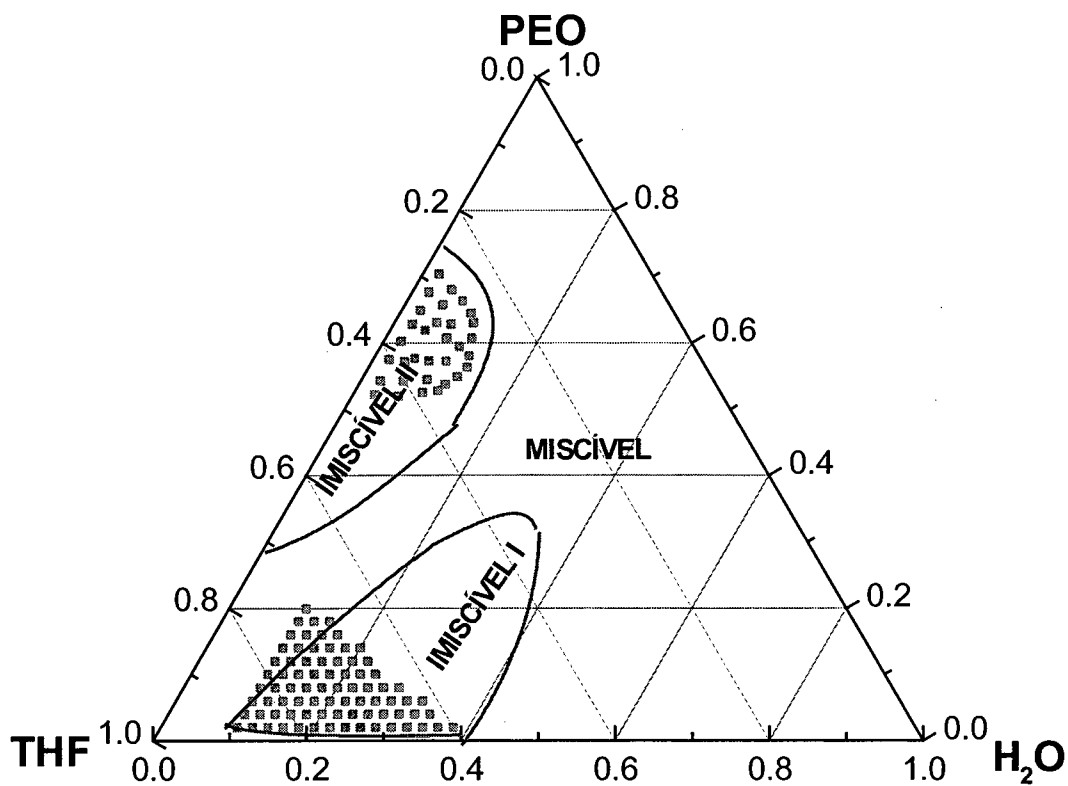


Figura 33: Diagrama PEO/H₂O/THF obtido por cálculo semi-empírico.

5.4 Mecanismo de Separação de Fases

Com a obtenção dos diagramas de fases ternários experimentais e teóricos, foi possível o entendimento do comportamento de fases dos sistemas poliméricos PMMA/THF/H₂O e PEO/H₂O/THF. Os diagramas ternários facilitaram a determinação das regiões de miscibilidade para o sistema quaternário formado pelo PMMA/PEO/THF/H₂O, os limites da separação de fases da região metaestável e instável dos sistemas ternários e a profundidade de penetração das soluções na região de duas fases^{70,71}. Com base nos resultados dos diagramas ternários estudou-se o mecanismo de separação de fases em cada um dos sistemas.

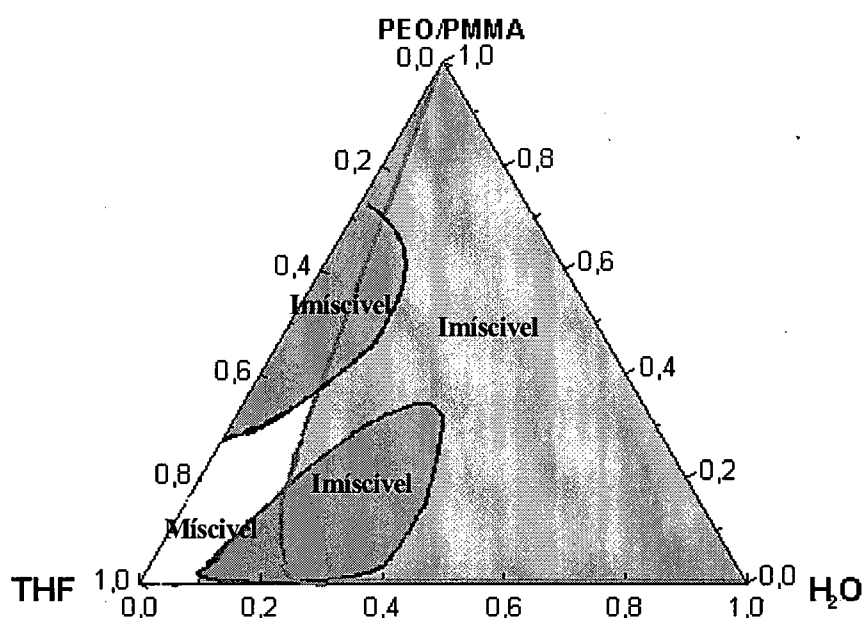


Figura 34: Gráfico de superposição dos dois sistemas estudados.

A Figura 34 representa uma superposição esquemática das regiões miscíveis e imiscíveis dos dois sistemas ternários, a região hachurada do gráfico representa as regiões imiscíveis. Nestas regiões imiscíveis, a preparação das membranas não seria possível, porque no sistema quaternário já ocorreu separação. A parte não hachurada do diagrama representa a região miscível ou de "trabalho", na qual o sistema quaternário formado por PMMA/PEO/THF/H₂O encontra-se totalmente transparente, indicando haver a homogeneidade da solução.

A região não hachurada foi escolhida para estudar e preparar as soluções que foram utilizadas na preparação das membranas de PMMA/PEO.

A determinação das regiões de miscibilidade e de separação de fases mostradas na Figura 34, não indica o tipo de mecanismo que atua no processo de formação da membrana. Por isso estudou-se o mecanismo de separação de fases no sistema, utilizando o espalhamento de luz em diferentes composições no sistema ternário PMMA/THF/H₂O e no quaternário PMMA/PEO/H₂O/THF, pois na formação do filme polimérico tem-se como componente predominante da matriz o PMMA e esta solução é que governará a separação de fases. O mecanismo de separação de fases foi estudado quando a solução foi induzida a separar fases por meio da evaporação e/ou em um banho de coagulação com atmosfera controlada.

No capítulo 4, discutiu-se os tipos de mecanismos que predominam no processo de separação de fases, nucleação e crescimento, que ocorre quando o sistema passa pela região metaestável, e a decomposição espinodal, que ocorre quando o sistema isotérmico passa através do ponto crítico. De acordo com o capítulo 2, através do comportamento da luz espalhada é possível determinar o tipo de mecanismo que atua durante a separação de fases. A análise do mecanismo de separação de fases deu-se pela observância de halos, registrados por meio da rede de fotodiodos e dependentes do ângulo de espalhamento da luz. Para tanto, foram preparadas soluções de PMMA/THF/H₂O, em diversas concentrações. Conforme Tabela II, colocadas sobre uma placa de vidro contendo dois espaçadores e então postas entre a rede de fotodiodos e a fonte de laser e deixadas a evaporar à temperatura ambiente.

Na Figura 35, o espectro das medidas efetuadas nas soluções de PMMA evaporadas, mostra um aumento monotônico da intensidade da luz espalhada em função do tempo, espectro típico do mecanismo de ~~nucleação e crescimento~~. Como a evaporação do THF, que ocorre de forma mais acentuada do que da água, e em razão da sua maior volatilidade, a separação de fases ocorre à medida que o THF evapora, e as soluções entram na região metaestável isto ocorre cerca de 10 segundo após a solução ter sido colocada sobre a placa de vidro.

A equação que relaciona o crescimento temporal dos núcleos com a intensidade da luz espalhada é a equação 11, da qual se obtém o gráfico de $\text{Log } I(\theta)$ contra $\text{Log } (t - \tau)$ em um ângulo escolhido e fixo 1.5°, Figura 36. A inclinação da reta fornece o valor para o tipo de mecanismo (n) e o coeficiente linear fornece o valor de K .

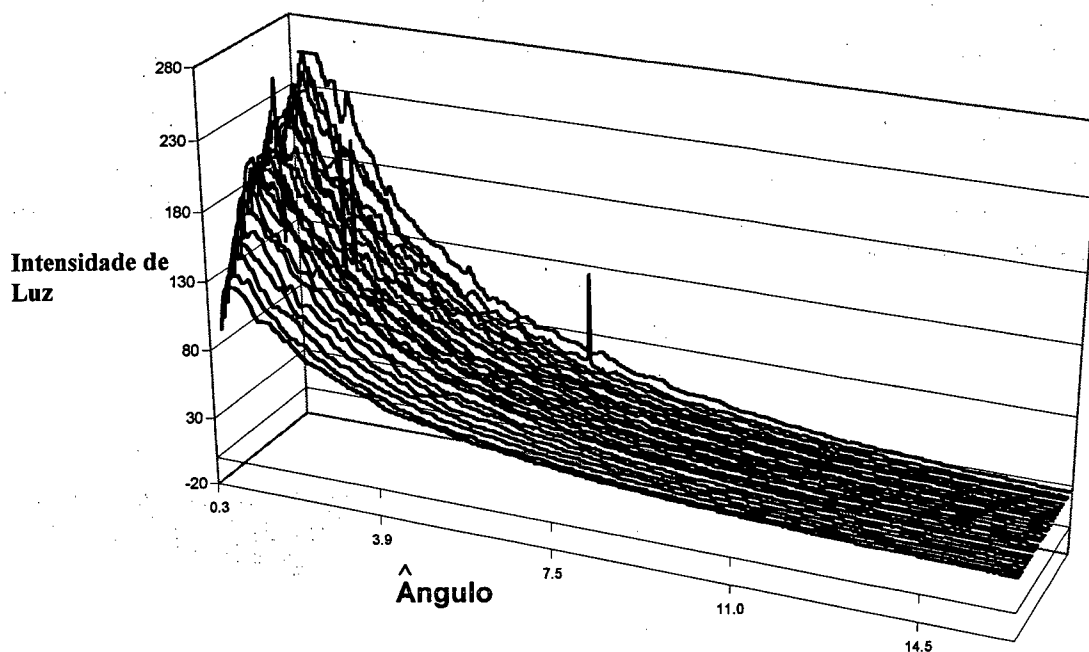


Figura 35: Medidas de espalhamento de luz em função do ângulo de espalhamento típicas do NG

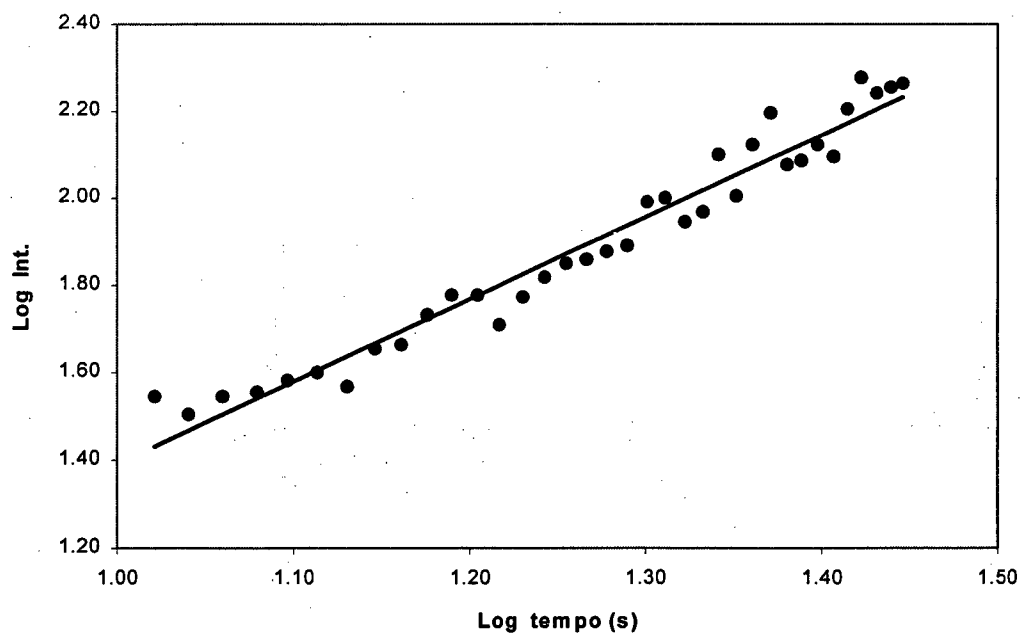


Figura 36: Gráfico da intensidade medida em função do tempo para um ângulo de espalhamento de $1,5^\circ$

Na tabela II, estão relacionados os valores da constante de crescimento K e de nucleação η , para o sistema PMMA/THF/ H_2O à diversas concentrações.

A Figura 37, mostra o gráfico dos valores de K em função da concentração de PMMA. Os núcleos, crescem rapidamente até a concentração de 11% de PMMA, atingindo um valor máximo de K igual a 72,3. Este comportamento evidencia que nas soluções pobres em polímero (fase sol) ocorre um crescimento rápido e desordenado dos núcleos. Entretanto, para as soluções acima de 12% de PMMA, quando começa o predomínio da fase gel, o crescimento dos núcleos é mais lento, dando início a um processo de crescimento ordenado e coalescência dos núcleos. Para soluções com, concentrações de PMMA superior a 20%, o valor da taxa de crescimento permanece aproximadamente constante. O tipo de mecanismo de nucleação não pode ser determinado, devido a instabilidade da solução durante o procedimento experimental. Porém, observa-se que há o predomínio de um mecanismo abaixo da concentração de 11% e, acima desta concentração um outro mecanismo de nucleação toma parte.

Tabela 2 - Mecanismo de separação de fases PMMA/THF/H₂O a diferentes composições da mistura solvente e valores a constante de crescimento (K), e mecanismo de crescimento (n).

PMMA/THF/água(%m/m)	K	N
5/74/21	7.04	0.20
8/74/18	23.5	0.35
9/74/17	34.2	0.17
10/74/16	52.2	0.81
11/74/15	72.3	0.39
12/74/14	6.06	1.29
14/73/13	7.36	1.58
16/72/12	8.14	1.95
18/71/11	3.28	1.43
20/70/10	1.10	1.51
24/65/11	1.44	1.79
26/64/10	1.13	1.73
28/62/10	1.14	1.72
30/58/12	1.11	2.11

Não foi possível determinar o mecanismo de separação de fases do sistema PMMA/THF/H₂O em banho de coagulação de THF/H₂O, devido a instabilidade nas concentrações locais da solução.

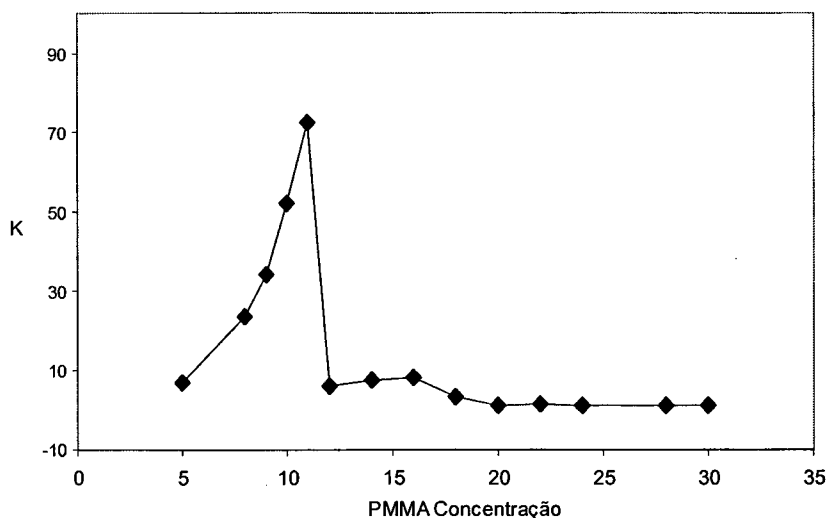


Figura 37: Valores de crescimento K em função da concentração de PMMA

O mecanismo de separação de fases para o sistema quaternário PMMA/PEO/THF/H₂O (18/3/76/3) por evaporação ou em banho de coagulação em hexano, também foi investigado por espalhamento de luz. Observou-se que o mecanismo de separação de fases predominante é nucleação e crescimento, com valores de K de 72.5 e 35.6 para as condições de evaporação ou em banho de coagulação, respectivamente. Estes valores encontram-se na mesma ordem de grandeza do sistema ternário, sugerindo que a presença de PEO (3%) não influencia no processo de separação de fases.

5.5 Obtenção do Filme Polimérico de PMMA/PEO

O objetivo de se obter uma membrana homogênea de PMMA/PEO a partir de uma solução quaternária de PMMA/PEO/THF/H₂O foi facilitado pelo estudo prévio dos processo de separação de fases na formação da membrana, investigados para uma situação termodinâmica particular de temperatura, composição, parâmetro de interação entre os componentes e de fatores cinéticos.

A partir dos diagramas ternários de PMMA/THF/H₂O e PEO/H₂O/THF foi possível selecionar as quantidades dos componentes para se conseguir uma solução quaternária homogênea de PMMA/PEO/THF/H₂O (18/3/76/3 % m/m/m) perto da região de separação de fases. As soluções foram espalhadas em um suporte de vidro contendo dois espaçadores de 0,7mm de diâmetro para obtenção de uma membrana com espessura controlada. Após ter sido espalhada, dois processos de inversão de fases foram usados na obtenção do filme polimérico: i) por evaporação do solvente; e ii) por coagulação em banho de não-solvente e mantido em atmosfera controlada de THF, onde a solução foi imersa em um banho de coagulação (THF/H₂O ou hexano), à temperatura ambiente. Para garantir a completa separação de fases, as membranas permaneceram em banho durante 30 minutos.

No banho de coagulação em THF/H₂O, a solução quaternária não formou um filme polimérico, possivelmente, devido as mudanças nas concentrações locais do solvente, que foram capazes de induzir uma solubilidade parcial dos polímeros. Para evitar este efeito de solubilização um não-solvente (hexano) foi usado como banho coagulante para os dois polímeros, apresentando o mesmo mecanismo de separação de fases e taxas de crescimento da mesma ordem de grandeza do sistema ternário estudado. Todavia, no banho de coagulação com hexano, o filme polimérico apresentou-se homogêneo e possuindo grande resistência mecânica.

Por evaporação do solvente, a solução quaternária apresentou um filme polimérico denso, que não pôde ser usado por apresentar baixa resistência mecânica após a extração do PEO.

5.6 Parâmetros Termodinâmicos

A miscibilidade do filme polimérico pode ser avaliada através das temperaturas de transição vítrea (T_g). No caso de misturas miscíveis observou-se somente o aparecimento de uma T_g .

Os termogramas de DSC em função do aumento da concentração de PEO estão mostradas na Figura 38. A temperatura de transição vítrea para a amostra de PMMA puro encontrada foi de 117,9°C. Entretanto o valor da T_g para o PEO descrito na literatura, dependendo da massa molar⁷², encontra-se na faixa de -55 a -62 °C. Os termogramas de DSC das membranas PMMA/PEO indicam que há uma diminuição do valor T_g com o aumento da quantidade de PEO na membrana até a concentração estudada de 70% PMMA e 30% PEO. Os valores de T_g encontrados para as membranas 90/10, 80/20 e 70/30, foram, respectivamente, 89,6°C, 74,5°C e 43,6°C, o que sugere que a adição do PEO induz uma redução dos valores de T_g .

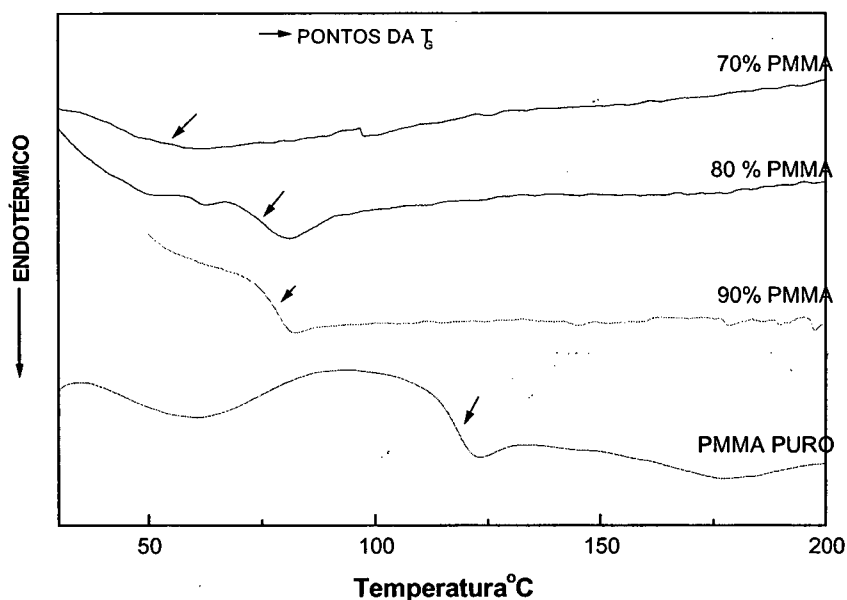


Figura 38: Curvas de DSC para a mistura de PMMA/PEO, indicando as Temperaturas de Transição Vítrea do sistema a diferentes composições.

Usou-se a equação de Fox⁷³ (equação 23) para correlacionar os valores experimentais e teóricos da temperatura de transição vítrea, com o objetivo de observar a existência ou não de miscibilidade entre os componentes da membrana. A Figura 39 mostra os valores de T_g obtidos experimentalmente para

cada uma das composições de PMMA/PEO e a curva de correlação teórica calculada pela equação de Fox. Desta figura notou-se a concordância dos valores experimentais com a curva calculada, sugerindo que o filme de PMMA/PEO é miscível e que pode ser descrito pela equação 23, o que caracteriza a existência de interações entre os componentes e a miscibilidade da membrana nas composições estudadas.

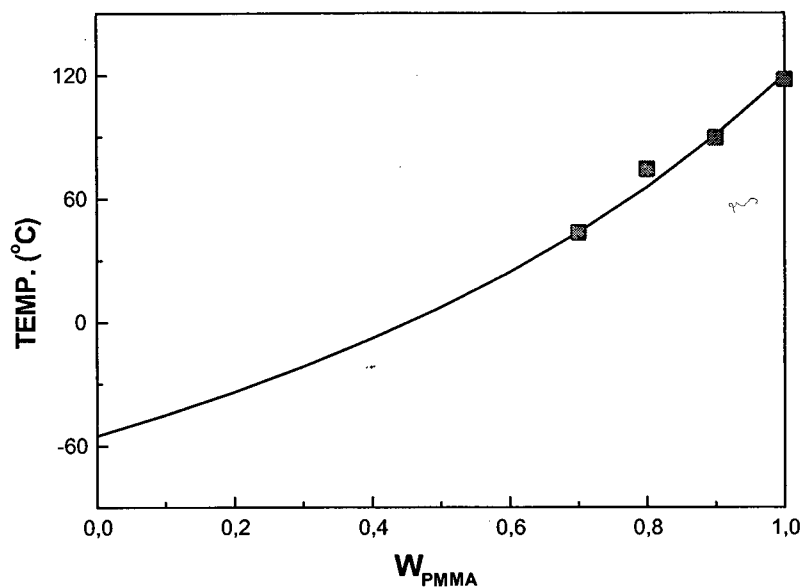


Figura 39: Temperatura de Transição Vítrea dos filmes de PMMA/PEO. A curva foi calculada utilizando a equação de Fox.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 40 mostra as micrografias do filme polimérico de PMMA/PEO obtidas por banho de coagulação em hexano, com um aumento de 600 vezes. Na Figura 40a, pode ser observado que a membrana apresenta uma morfologia anisotrópica densa cuja parte filtrante apresenta-se totalmente densa e miscível, pois não observa-se o aparecimento de domínios do PEO.

Após a extração do PEO, no qual o filme permaneceu em um banho de água durante 24 horas à temperatura de 60°C, obteve-se uma membrana porosa isotrópica mostrada na Figura 40b. Esta membrana apresenta um diâmetro médio de $\cong 2\mu\text{m}$ no suporte da membrana e uma diminuição da camada filtrante, além disso, observa-se um aumento na espessura do filme em torno de 50%, devido ao intumescimento do filme durante o processo de extração do PEO.

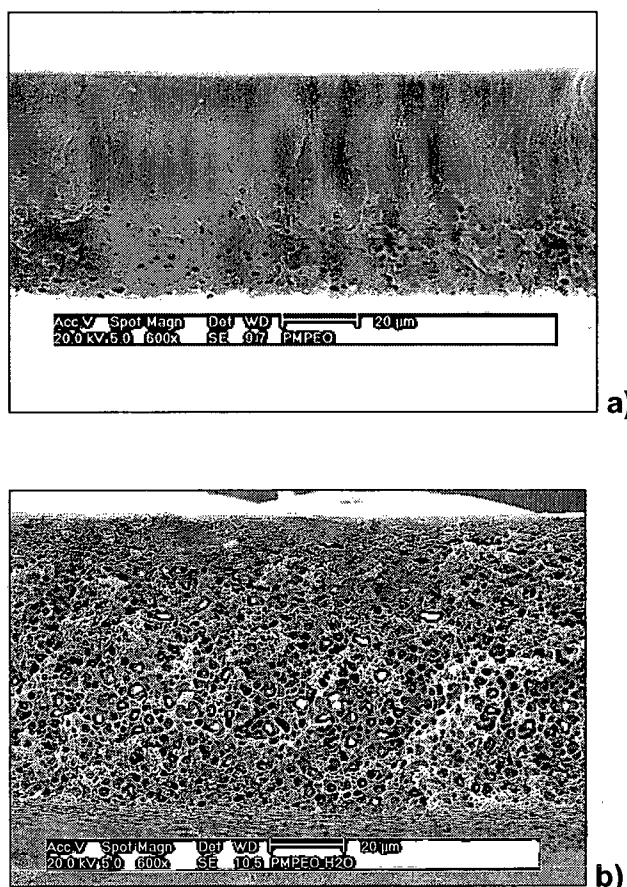


Figura 40: Micrografia da membrana de PMMA/PEO: a) antes e b) após a extração do PEO

5.8 Experimento de Fluxo

As medidas de fluxo foram realizadas com o equipamento descrito na seção 4.9. O filme de PMMA/PEO (espessura de 0.7mm) foi obtido por meio de uma solução de PMMA/PEO/THF/H₂O na proporção de 25/3/68/4 em massa e imersa em um banho de coagulação, apresentando-se como uma membrana impermeável a um fluxo de ar sob um gradiente de pressão de 5 atm.

Após ser submetido a um tratamento em água para a extração do PEO, durante um tempo de 24 horas e na temperatura de 50°C, a membrana apresentou um fluxo de ar de 72 L/h m² sob um gradiente de pressão de 1 atm, e um fluxo de água de 1.8 L/h m² sob um gradiente de pressão de 5 atm. Deve-se o aparecimento de fluxo à capacidade do PEO dissolver-se em água e a membrana ter intumescido em torno de 50% mais do que a membrana no estágio inicial. A membrana de PMMA resultante apresentou uma morfologia homogênea, boa resistência mecânica e permeabilidade ao ar e á água.

6 Conclusão

Neste trabalho foi apresentado a pesquisa realizado sobre o comportamento de fases de sistemas ternários do tipo polímero/solvente/não-solvente cujo resultado foi obtido por meio de evidências experimentais e teóricas. Na obtenção da membrana polimérica de PMMA/PEO o conhecimento dos respectivos diagramas de fases ternários foram de grande importância.

O sistema ternário PEO/H₂O/THF mostrou duas regiões de separação de fases distintas, com uma região de miscibilidade a alta concentração de THF. O sistema PMMA/THF/H₂O alcançado mostrou um diagrama ternário já esperado e a análise dos diagramas permitiu estimar a composição quaternária homogênea próxima á curva binodal, favorecendo a obtenção da membrana de PMMA/PEO.

Para o cálculo do diagrama de fases ternário teórico dos sistemas, através de cálculo semi-empírico necessitou-se obter os valores dos parâmetros de interação dos sistemas binários, através de cromatografia gasosa, medindo-se a pressão de vapor dos sistemas estudados. E este método, com o auxílio do cálculo semi-empírico, oferecem uma alternativa na determinação do diagrama de fases.

Identificou-se o mecanismo de separação de fase NG para o PMMA/THF/H₂O por meio de experimentos de espalhamento de luz e os altos valores de K que foram coincidentes com o ponto crítico encontrado experimentalmente pela relação de volume da fase sol/gel. O aumento nos valores de K, próximo ao ponto crítico, pode ser em razão do mecanismo encontrar-se no limite da região de separação de fases SD, em que o crescimento dos núcleos torna-se maior. Para a composição quaternária, os valores da constante de crescimento no banho de hexano foram da mesma ordem de grandeza do que nos sistemas ternários estudados, sugerindo uma proximidade com as condições críticas.

Além disso, as medidas de espalhamento de luz forneceram as condições experimentais para a obtenção do diagrama de fases ternário e para o mecanismo de separação de fases durante a formação do filme poroso.

A mistura de PMMA e PEO para a faixa de concentração estudada mostra miscibilidade e os valores experimentais e teóricos da temperatura de transição vítrea puderam ser correlacionados através da equação de Fox e a concordância dos valores sugere a miscibilidade do filme de PMMA/PEO na composição estudada.

O tratamento para extração do PEO da membrana de PMMA/PEO permitiu obter uma membrana de PMMA com fluxo mensurável e resistência mecânica para suportar pressões da ordem de 5 atmosferas.

Referências Bibliográficas

- 1 Mulder, M., Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic, Netherlands, 1992
- 2 Kesting, R. E., Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley and Sons, N. Y., 1985
- 3 Gnamm and Fuchs., Lösungsmittel und Weichmachungsmittel Band I, 1988
- 4 Tager, A, Physical Chemistry of Polymer, Mir Publishers, Moscow, 1972
- 5 Tompa, H., Polymer Solutions, Butterworths Scientific Publications, London, 175-217 1956
- 6 Stratjmann, H., A C S Symp. Ser., 269, 165, 1985.
- 7 Wijmans J.C. and Smolders C.A., Synthetic Membrane: Science, Engineering and Applications, The Netherlands, 1986, pp. 39-56
- 8 Kulkarni, S. S. ; Funk, E. W. e Li, N. N. Ultrafiltration, Handbook of Membranes, N.Y, 1992.
- 9 Jönsson, A-S e Trägårdh, G., Desalination, 77, 135, 1990
- 10 Maldonato, J., Membranas e processos de separação, Inst. Nac. de Tecnologia, 1991
- 11 Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, ITHACA, N. Y., 1953
- 12 David J. Walsch, Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford.
- 13 Sandler, S. L., Chemical Engineering Thermodynamics, John Wiley And Sons, N.Y 452, 1977
- 14 Burghardt, W. R., Macromolecules, 22, 2482, 1989
- 15 R. Koningsveld and A. J. Staverman, J. Polym. Sci. A-2, 6, 325-347, 1968
- 16 F. Francuskiwicz, Polymer Fractionation, Springer-Verlag, Germany, 1994
- 17 Bomm, R. M., Boomgaard V. and C. A. Smolders, Macromolecules, 27, 2041-2044, 1994
- 18 Broens, I., Koehmem, D.M. and Smolders, C.A, Desalination, 22, 205, 1977
- 19 Koehnen, D.M., Mulder, M.H.V., and Smolders, C.A, J. Appl. Polym. Sci., 21, 199, 1977
- 20 Burghardt, W.R., Yilmaz, L., and McHugh, A.J., J., Polymer, 28, 2085, 1987
- 21 Cohen, C., Tanny, G.B., and Prager, S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 449, 1989
- 22 Turnbull, D., Solid State Phys, 3, 1966
- 23 Christian, J. W., Theory of Transformations in Metal and Alloy, Pergamon, Oxford, 1965
- 24 Hsich, H.S.Y., Journal of Materials Science, 26, 3209-3222, 1991
- 25 Nunes, S.P. and Inoue, T., Journal of Membranes Science, 111, 93-103, 1996
- 26 Hilliard, J. E., Phase Transformation, Chap. 12 Amer. Soc. Metals, Ohio 1970
- 27 Cahn, J.W. Acta Met., 9, 795, 1961
- 28 Cahn, J. W., J. Chem. Phys., 42, 93, 1963
- 29 Kesting, R.E., Synthetic Polymeric Membranes, McGraw-Hill, New York, 1971
- 30 Koros, W.J.; Pinnau, I., Membrane formation for gas separation processes, in Paul, D.R.; Yampol'skii, Y. (Eds.), Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, FL, 209-271, 1994.

-
- 31 Wijmans, J.G.; Baaij, J.P.B.; Smolders, C.A., J. Membr. Sci., 14, 263, 1983
- 32 Li, S.G.; Boomgaard, Th.; Smolders, C.A.; Strathmann, H., Macromolecules, 29, 2053, 1996
- 33 C. Barth, M. C. Gonçalves, A. T. N. Pires, J. Roeder and B. A. Wolf; J. Membrane Sci., 169, 287, 2000
- 34 Pinnau, I.; Koros, W.J., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 31, 419, 1993
- 35 Wijmans, J.G.; Kant, J.; Mulder, M.H.V.; Smolders, C.A., Polymer, 26, 1539, 1985
- 36 Huglin, M.B. Light Scattering from Polymer Solution Academic Press; N.York, 1972
- 37 Kerker, M., Scattering of Light and other Eletromagnetic Radiation Academic Press; N.York, 1969
- 38 Tanford, C., Physical Chemistry of Macromolecules John Wiley and Sons N.York, 1961
- 39 Bomm, R. M., Boomgaard, Th., and Smolders, C. A., Macromolecules, 27, 2041-2044, 1994
- 40 C. Barth and B.A. Wolf; Macromol. Chem. Phys. 201(3), 365, 2000.
- 30 Klempner D., et all, interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1994
- 42 Maggioni J. F., Nunes, S.P., Pires A T. N., Wolf B. A., Polymer, 0,000, (1998)
- 43 Zimm, B.H., Journal of Chemical Physics, 16, 12, 1948
- 44 Tanaka H. Nischi T., Physical Review Letters, 55,10, 1985
- 45 Johnson A. and Popoola V., J. of Applied Polymer Science, 42, 1991
- 46 Petri H. M. and B. A. Wolf, Macromolecules, 27, 2714-2718, 1994
- 47 H. M., Petri, Host.,R. and Wolf., B. A. , Polymer, 37, 13, 2709-2713, 1996
- 48 Horst, R. Wolf, B.A., J. Chem. Phys., 103, 3782, 1995
- 49 Horst, R. Wolf, B.A., Macromol. Theory Simul., 5, 81, 1996
- 50 Horst, R. Wolf, B.A., Macromol. Symp., 112, 39, 1996
- 51 Horst, R. Macromol. Theory Simul., 4, 449, 1995
- 52 Horst, R.; Wolf, B.A. Macromolecules, 25, 5291, 1992.
- 53 Kesting, R.E., Synthetic Polymeric Membranes, McGraw-Hill, New York, 1971
- 54 Koros, W.J.; Pinnau, I., Membrane formation for gas separation processes, Apud in Paul, D.R.; Yampol'skii, Y. (Eds.), "Polymeric Gas Separation Membranes", CRC Press, Boca Raton, FL, 209-271, 1994
- 55 Introdução a Microscopia Eletrônica – Apostila LABMAT
- 56 Gattiglia, E. Turturro, A.Lamantia, F. P. & Valenza, A. Appl. Polym. Sci. 46, 1887, 1992
- 57 Quillin, D. T. Caulfield, D. F. & Koutsky, J. A. J. Appl. Polym. Sci., 50, 1187, 1993
- 58 Elberaichi A, Daro A, David C. European Polymer Journal, 35:(7), 1217, 1999
- 59 Dionisio M, Fernandes AC, Mano JF, Correia NT, Sousa RC Macromolecules, 33:(3), 1002, 2000
- 60 Vernel J, Rychwalski R. W., Pelisek V, Saha P, Schmidt M. K., Maurer F. H. J., Thermochemica Acta, 342:(1-2), 115, 1999
- 61 Olabisi, O., Roberson, L. M., Shaw, M. T., Polymer-Polymer Miscibility, London, Academic Press, 1979.
- 62 Jutier, J.J., Lemiex, E. & Prud'homme, R.E. J. Polym. Sci., 26, 1313-1329, 1988

-
- 63 Sotele, J. J., Soldi, V., and Pires, A. T. N., Polymer, 5, 1179-1185, 1997
- 64 Liao W.B, Chang C.F., Journal of Applied Polymer Science, 76(11) , 1627, 2000
- 65 Guo Q.P., Liu Z.H. J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 59(1-2) 101, 2000
- 66 Scott, R.L., J. Chem. Phys., 25, 193, 1956.
- 67 Renon, H.; Prausnitz, J.M., AI. Che. Journal, 14, 135, 1968.
- 68 Koningsveld, R., Kleintjens, L. A. Macromolecules, 4, 637, 1971
- 69 Juin-Yih Lai, Shun-Fu Lin, J. Polym. Science: Part B, 36, 607, 1998
- 70 J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij and C.A. Smolders; J. Membrane Sci., 14, 263, 1983.
71. R. A. Zoppi, S. Contant, E. A. R. Duek, F. R. Marques, M. L. F. Wada and S. P. Nunes. Polymer 40(12), 3275, 1999
- 72 Cowie, G. M. C., Miscibility in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd, John Wiley & sons, New York, 455, 1989
- 73 Sotele, J. J., Soldi, V., and Pires, A. T. N., Polymer, 5, 1179-1185, 1997